



Étude de la microstructure des liants ettringitiques influence sur les propriétés macroscopiques : Résistance et variation dimensionnelle

Ngoc Lam Nguyen

► **To cite this version:**

Ngoc Lam Nguyen. Étude de la microstructure des liants ettringitiques influence sur les propriétés macroscopiques : Résistance et variation dimensionnelle. Matériaux. INSA de Lyon, 2015. Français. <NNT : 2015ISAL0006>. <tel-01247483>

HAL Id: tel-01247483

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01247483>

Submitted on 4 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse
présentée devant
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon
pour obtenir
le grade de docteur

Ecole doctorale : MEGA
Spécialité : Génie Civil
par

NGUYEN Ngoc Lam

Sujet de thèse:

**Étude de la microstructure des liants ettringitiques influence
sur les propriétés macroscopiques:
Résistance et Variation dimensionnelle**

Soutenue le 03 Février 2015 devant la Commission d'examen :

Jean-Marie REYNOUARD	Président du jury
Jean-François GEORGIN	Directeur de thèse
Elodie PRUD'HOMME	Co-directrice de thèse
Gilles ESCADEILLAS	Rapporteur
André LECOMTE	Rapporteur
Pierre-Antoine ANDREANI	Examinateur

Thèse

**Étude de la microstructure des liants ettringitiques influence
sur les propriétés macroscopiques:
Résistance et Variation dimensionnelle**

présentée devant

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir

le grade de docteur

Ecole doctorale : MEGA

Spécialité : Génie Civil

par

NGUYEN Ngoc Lam

soutenue le 03 Février 2015 devant la Commission d'examen :

Jury

Jean-Marie REYNOUARD	Professeur	Président du jury
Jean-François GEORGIN	Professeur	Directeur de thèse
Elodie PRUD'HOMME	Maître de conférences	Co-directrice de thèse
Gilles ESCADEILLAS	Professeur	Rapporteur
André LECOMTE	Professeur	Rapporteur
Pierre-Antoine ANDREANI	Société Kernéos	Examineur

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e etage 04 72 43 80 46 Insa : R. GOURDON secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN Ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Bat Atrium- UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : S. REVERCHON Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	M. Fabrice CORDEY Laboratoire de Géologie de Lyon Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Géode – Bureau 225 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.44.83.74 Sylvie.reverchon-pescheux@insa-lyon.fr fabrice.cordey@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Bat Atrium – UCB Lyon 1 04 72 44 83 62 Insa : Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.11.90.13 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e etage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 Ed.materiaux@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 isavonb@dbmail.com

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

REMERCIEMENTS

Ces travaux de recherche ont été réalisés dans le Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE) – site Tuset à l'INSA de Lyon grâce à une bourse du gouvernement Vietnamien et le financement du Laboratoire Tuset.

En écrivant ces quelques lignes, je tiens à leur faire part de ma reconnaissance et aussi à de nombreuses personnes qui m'ont aidées à effectuer ce travail.

En effet, j'ai passé des années inoubliables et très enrichissantes de ma vie au sein de l'équipe "matériaux minéraux" pendant 3 ans et demi. Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Monsieur Jean-François GEORGIN, professeur à l'INSA de Lyon, qui m'a conduit dès le début de mon arrivée en France. Je tiens à le remercier pour sa pédagogie, pour sa gentillesse et pour avoir toujours suivi mon travail avec attention.

Je veux remercier également ma co-directrice de thèse Madame Elodie PRUD'HOMME, Maitre de conférences à l'INSA de Lyon, qui m'a encadré et aidé à effectuer ces travaux de thèse. Je la remercie également pour sa patience et pour ses conseils très précieux et pour ses encouragements.

Je remercie également tous les membres du jury, à savoir Monsieur Jean-Marie REYNOUARD, professeur à l'INSA de Lyon, d'avoir accepté d'être président du jury ; Monsieur M. Gilles ESCADEILLAS, professeur à l'INSA de Toulouse, Monsieur André LECOMTE, professeur à l'université de Lorraine - Institut Jean Lamour, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire ; Monsieur Pierre-Antoine ANDREANI, docteur au Centre de recherche KERNEOS, d'avoir accepté d'être examinateur de cette thèse.

Je n'oublie pas non plus Monsieur Jean AMBROISE, Maitre de conférences à l'INSA de Lyon, qui a formulé les mortiers utilisés dans ma thèse, pour sa forte implication, pour ses conseils, ses idées et pour son accueil au Laboratoire.

Je remercie Madame Marie MICHEL, Maitre de conférences à l'université Lyon 1, qui m'a présenté dès les premiers jours au Labo les matériaux ettringitiques, pour son aide et ses conseils souvent très avisés.

Je remercie profondément Monsieur Michel CHABANNET, Ingénieur d'études au laboratoire, avec qui j'ai passé de nombreux heures sur les caractérisations des matériaux. Je le remercie également pour sa disponibilité, sa patience, ses conseils et sa gentillesse.

Je remercie Madame Tina GUILLOT pour ces trois ans passés ensemble, pour son ouverture d'esprit, sa patience et pour ses conseils précieux. Je retiens notamment nos innombrables discussions qui ont permis de faire avancer cette thèse.

Je suis très reconnaissant envers ma « co-bureau » Adeline LLOSA, technicienne au laboratoire, pour avoir corrigé les fautes de français et pour ses coups de main au cours de ces années. Je n'oublierai jamais les moments très heureux et pleins de sourires que nous avons passés pendant les repas à midi au labo.

Je n'oublie pas non plus ma collègue doctorante Charlotte KEDZIORA pour sa gentillesse et ses conseils qui m'ont aidé beaucoup lorsque j'ai rédigé ma thèse.

Je remercie affectueusement mon collègue doctorant Hai Trung NGUYEN, pour sa bonne humeur, son aide inestimable pour le jour de ma soutenance.

Je tiens aussi à remercier en particulier mon “grand frère” Victor SAO VICENTE, Assistant ingénieur, pour son aide indispensable, pour sa bonne humeur, pour sa sympathie et pour son aide non seulement dans le travail mais aussi dans la vie.

Je remercie bien sûr chaleureusement madame Christine BOYER, secrétaire du labo, pour sa gentillesse, son aide indispensable concernant des procédures administratives au Labo.

Je remercie en particulier le Gouvernement Vietnamien qui m'a financé pendant ces trois en France.

Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance à ma famille, mes parents, mon frère, ma belle-sœur, ma femme, mon fils, mes collègues à l'école nationale supérieure de génie civil du Vietnam et mes amis pour m'avoir soutenu pendant les moments difficiles!

RESUME – ABSTRACT

Les liants ettringitiques dont la composition est formée principalement par du ciment d'aluminate de calcium et par du sulfate de calcium, sont très utilisés dans le cadre des mortiers techniques pour des applications telles que les mortiers de ragréage, les chapes autonivelante, les mortiers de réparation... en raison de leurs propriétés de durcissement rapide et de résistance initiale élevée. Néanmoins, en fonction de la quantité des matières premières utilisées dans la composition et de leur nature, ces liants peuvent présenter à jeune âge ainsi qu'à long terme, des comportements différents. En particulier et dans le cadre de ce travail, l'influence de la nature et du dosage en sulfate de calcium sur l'hydratation des mortiers ettringitiques comme le début de prise, le changement de l'état liquide à l'état solide, les variations dimensionnelles, la résistance et le vieillissement à long terme (jusqu'à 330 jours) pour différentes conditions de conservations ont été déterminées. Ces caractéristiques ont été évaluées selon différentes techniques expérimentales de rhéologie, de mesure des variations volumiques, de calorimétrie isotherme, de spectroscopie infrarouge, de porosimétrie par intrusion de mercure, de diffraction des rayons X et thermogravimétrie.

Mots clés : ciment alumineux, sulfate de calcium, ettringite, hydratation, variation dimensionnelle, résistance, vieillissement.

The ettringite binder whose composition is mainly formed by the calcium aluminate cement and calcium sulfate, are widely used in mortars for technical applications such as patching mortars, the self-leveling screeds, repair mortars etc... thanks to their fast hardening ability and high early strength. However, depending on the amount and types of raw materials used in the composition, the properties of these types of binder have different behaviors at early age and at long-term. And in particular in this work, the influence of the nature and dosage of calcium sulfate on the consequences of ettringite mortars hydration as the beginning of setting time, the change from the liquid state to the solid state, dimensional change, the resistance, porosity, the progress of hydration and ageing until 330 days at different conservation conditions were determined. These characteristics were assessed by different experimental techniques such as rheology, chemical shrinkage, autogenous shrinkage, isothermal calorimetry, infrared spectroscopy, mercury intrusion porosimetry, X-ray diffraction, Thermogravimetric analysis.

Keywords: calcium aluminate cement, calcium sulfate, ettringite, hydration, dimensional change, resistance, ageing.

Sommaire

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'HYDRATATION DES LIANTS ETTRINGITIQUES ET SON INFLUENCE SUR LES PROPRIETES MICROSCOPIQUES ET MACROSCOPIQUES

	19	
1.1	Introduction	20
1.2	Ciments alumineux	20
1.2.1	Généralités	20
1.2.2	Procédé de fabrication.....	21
1.2.3	Minéralogie et propriétés en solutions des phases principales	23
1.3	Sulfates de calcium.....	24
1.4	Hydratation du système (CAC-C \bar{S} H _x)	25
1.4.1	Réactions d'hydratation	26
1.4.2	Influence de la nature du sulfate	26
1.4.3	Influence du rapport massique entre le CAC et le sulfate.....	29
1.4.4	Système [CAC- C \bar{S} H _x - CEM]	30
1.4.5	Apport du filler calcaire sur la microstructure du liant ettringitique	31
1.4.6	Conclusion du mécanisme d'hydratation dans le liant ettringitique	32
1.5	Variation dimensionnelle endogène	33
1.5.1	Introduction.....	33
1.5.2	Retrait endogène	33
1.5.3	Variations dimensionnelles endogènes des liants ettringitiques	37
1.6	Propriétés mécaniques	41
1.7	Durabilité des liants ettringitiques	43
1.8	Conclusions	44

CHAPITRE 2

CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES ET DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

	45	
2.1	Introduction	46
2.2	Synthèse des échantillons	46
2.2.1	Caractérisation des matières premières utilisées.....	46
2.2.2	Composition des mortiers, protocole expérimental et nomenclature.....	48
2.2.3	Protocole d'arrêt d'hydratation	49
2.3	Méthodes expérimentales	49
2.3.1	Démarche de l'étude expérimentale.....	49
2.3.2	Techniques expérimentales	52
2.3.2.1	Caractérisation microstructurale	52

a.	Spectroscopie infrarouge.....	52
b.	Microcalorimétrie isotherme.....	55
c.	Diffraction des Rayons X.....	56
d.	Analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique.	58
e.	Microscopie électronique à balayage.....	60
2.3.2.2	Caractérisation macrostructurale.....	61
a.	Mesure de la porosité par intrusion de mercure.....	61
b.	Variations dimensionnelles endogènes.....	63
c.	Suivi de la structuration des mortiers.....	70
d.	Mesure des résistances en compression et en traction par flexion.....	77
2.4	Conclusions.....	78

CHAPITRE 3

COMPORTEMENT A JEUNE AGE DU MORTIER ETTRINGITIQUE.....	79	
3.1	Structuration des mortiers ettringitiques à jeune âge.....	80
3.1.1	Suivi de la structuration à l'aide de l'aiguille de Vicat.....	80
3.1.2	Suivi par la rhéométrie en mode dynamique.....	81
3.1.3	Suivi par des indicateurs de la cinétique d'hydratation.....	83
3.1.3.1	Retrait chimique.....	83
3.1.3.2	Calorimétrie isotherme.....	85
3.1.3.3	Analyse croisée des indicateurs de la cinétique d'hydratation.....	88
3.2	Retrait volumique endogène.....	91
3.3	Caractéristique de la prise des mortiers ettringitiques.....	93
3.3.1	Introduction.....	93
3.3.2	Couplage de retrait chimique et retrait endogène volumique.....	93
3.3.3	Couplage de rhéométrie avec le retrait endogène volumique, la chaleur isotherme et l'enfoncement Vicat.....	95
3.4	Evolution de la résistance.....	100
3.5	Caractérisation du développement de la microstructure.....	102
3.5.1	Mesure des signaux IR en continu.....	102
3.5.2	Hydratation du mortier ettringitique en condition endogène.....	104
3.5.2.1	Suivi de l'hydratation par DRX.....	105
3.5.2.2	Analyse des signaux ATD-TG.....	108
3.5.2.3	Analyse des signaux infrarouge.....	114
3.5.3	Porosimétrie par intrusion de mercure.....	117
3.5.3.1	Caractérisation de la porosité totale - analyse globale.....	117
3.5.3.2	Distribution poreuse.....	118
3.6	Analyse croisée de la variation dimensionnelle et de la résistance avec l'évolution de la microstructure.....	121
3.6.1	Relation entre la variation dimensionnelle et l'évolution de la microstructure.....	121

3.6.2	Evolution de la résistance avec des propriétés microstructurales	128
3.7	Variation dimensionnelle avec la microstructure dans des compositions non adjuvantés	132
3.8	Conclusion	135
CHAPITRE 4		
DURABILITE DES MORTIERS ETTRINGITIQUES		
4.1	Evolution microscopique et macroscopique à long terme.....	138
4.1.1	Hydratation à long terme	138
4.1.2	Porosité	146
4.1.3	Résistance	149
4.2	Durabilité des liants ettringitiques en fonction de la condition de stockage.	151
4.2.1	Conditions expérimentales.....	151
4.2.2	Evolution des mortiers ettringitiques selon les différents modes de conservation	152
4.2.3	Propriétés des mortiers en fonction des conditions de stockage.....	153
4.2.3.1	Observation des mortiers après vieillissement aux intempéries	153
4.2.3.2	Carbonatation	154
4.2.3.3	Impact des conditions de stockage sur les résistances mécaniques	162
4.2.3.4	Influence de la condition de stockage sur la porosité des mortiers.....	165
4.3	Conclusion.....	168
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....		
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		
ANNEXE		

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Diagramme de composition en $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ (tiré de (Muller 2010)).....	22
Figure 1.2	Influence de la nature du sulfate de calcium sur l'hydratation des compositions ettringitiques (35% CAC + 15% CSH_x +50% filler inerte, E/SL=0,55) (Stabler et al. 2014).....	27
Figure 1.3	Hydrates formés au cours de l'hydratation des mélanges ettringitiques en fonction du temps (E/S=0,7) (Le Saout et al. 2014).....	29
Figure 1.4	Comparaison des caractéristiques de deux compositions après 3 ans : BF2 (70 CAC/30 $\text{CSH}_{0,5}$) et BF6 (60,1 CAC/30 $\text{CSH}_{0,5}$ / 9,9 CEM) (Lamberet 2005).....	30
Figure 1.5	Evolution des volumes spécifiques d'un mélange ettringitique en fonction de la teneur en calcite à 25°C (Baquerizo et al. 2014).....	31
Figure 1.6	Réactions provoquant le retrait endogène et chimique (Tazawa 1999).....	34
Figure 1.7	Schéma d'un capillaire non saturé, tiré de (Le Bihan 2010).....	34
Figure 1.8	Relation entre le retrait chimique et le retrait endogène (Tazawa 1999).....	36
Figure 1.9	Retrait endogène d'une pâte cimentaire avec E/C=0,3 (Barcelo et al. 2005).....	36
Figure 1.10	Influence de nature du sulfate de calcium sur l'expansion des liants ettringitiques (Kouji Onishi et al. 2010).....	37
Figure 1.11	Cristaux d'ettringite dans des mélanges ettringitiques (Evju et al. 2005).....	38
Figure 1.12	Evolution de l'ettringite et du gonflement à très jeune âge des compositions ettringitiques (Kouji Onishi et al. 2010).....	38
Figure 1.13	Expansion dans le système CAC-gypse (Bizzozero-(a) et al. 2014).....	39
Figure 1.14	Evolution de la résistance des mortiers ettringitiques (64,5% CAC - 22,6% CSH_x -12,9% CEM) avec différents natures du sulfate de calcium (Kouji Onishi et al. 2010).....	42
Figure 1.15	Influence de la nature du sulfate de calcium et de son dosage sur les résistances en compression pour les mélanges Fondu + sulfate de calcium (Bayoux et al. 1990).....	42

Figure 2.1	Démarche expérimentale des essais à jeune âge.	50
Figure 2.2	Démarche des essais de durabilité.....	50
Figure 2.3	Représentation de trois modes de vibration de la liaison Si-O-Si (Prud'homme 2011)	52
Figure 2.4	(a) Dispositif de mesure in-situ par spectroscopie infrarouge et (b) résultat global.....	54
Figure 2.5	Evolution de l'intensité de l'ettringite (bande 1100cm^{-1}) et de l' AH_3 (bande 1020cm^{-1}) d'un mortier de composition 75CAC/25P.	55
Figure 2.6	Calorimétrie isotherme à 20 °C de l'hydratation d'un mortier.....	56
Figure 2.7	Principales raies caractéristiques des phases identifiées par DRX dans un mortier ettringitique.....	57
Figure 2.8	Thermogrammes d'un mélange ettringitique.	59
Figure 2.9	Distribution de la porosité d'un mortier contenant 75CAC/25P.....	62
Figure 2.10	Familles de pore d'un mortier contenant 75CAC/25P.....	63
Figure 2.11	Méthodes de mesure du retrait chimique (Bouasker et al. 2008)	64
Figure 2.12	Dispositif expérimental pour le retrait plastique.	65
Figure 2.13	Appareil pour le retrait vertical – retrait au cône (Schleibinger, Kaufmann et al. 2004)	66
Figure 2.14	Dispositif expérimental de mesure des variations volumiques.	67
Figure 2.15	Comparaison des mesures de retrait endogène à partir du début d'enregistrement.....	69
Figure 2.16	Comparaison des mesures de retrait endogène à partir de la prise.....	70
Figure 2.17	Appareil de l'enfoncement Vicat (Phoummavong 2014)	72
Figure 2.18	Essai d'oscillation sous déformation : mesure de la contrainte	72
Figure 2.19	Géométrie plan-plan avec l'outil strié pour éviter le glissement et équipée d'une boîte autour pour diminuer l'évaporation (Jang 2009)	74
Figure 2.20	Evolution de module de conservation en fonction de la déformation à la fréquence $f=1\text{Hz}$	75
Figure 2.21	Evolution du module de conservation et du module de perte en fonction de la fréquence f à la déformation de 0,01%.....	76
Figure 2.22	Les modules G' et G'' en fonction du temps	77

Figure 3.1	Enfoncement de l'aiguille Vicat en fonction du temps	81
Figure 3.2	Grandeurs rhéologiques en fonction du temps	82
Figure 3.3	Influence de la nature et du dosage du sulfate de calcium sur le retrait chimique jusqu'à 24h (début des mesures à 10 minutes).....	83
Figure 3.4	Vitesse du retrait chimique en fonction du temps	84
Figure 3.5	Chaleur cumulée de 4 compositions.....	85
Figure 3.6	Chaleur d'hydratation des 4 compositions.....	86
Figure 3.7	Evolution de la température de 4 compositions au cœur de l'échantillon.	87
Figure 3.8	Evolution de la chaleur isotherme en fonction du retrait chimique	88
Figure 3.9	Evolution de la chaleur isotherme, de la vitesse du retrait chimique et du $\tan \delta$ normalisés pour les 4 mortiers ettringitiques	90
Figure 3.10	Evolution du retrait endogène volumique jusqu'à la fin de prise	91
Figure 3.11	Evolution du retrait volumique endogène jusqu'à 20h.	92
Figure 3.12	Comparaison entre cinétique de retrait chimique, retrait endogène et temps de prise	94
Figure 3.13	Comparaison de l'évolution du module G' avec le temps de prise, la chaleur isotherme et le retrait endogène.....	96
Figure 3.14	Evolution de module de perte G'' , $\tan (\delta)$ et le retrait endogène avec le temps de prise mesuré par l'appareil Vicat.	97
Figure 3.15	Vitesse de la déformation endogène volumique et $\tan (\delta)$	98
Figure 3.16	Résistance des mortiers en fonction du temps.	101
Figure 3.17	Evolution de l'intensité du signal IR de l'ettringite et de l' AH_3	102
Figure 3.18	Evolution de rapport entre la bande à 1020 cm^{-1} et la bande à 1100 cm^{-1}	104
Figure 3.19	Diffractogrammes des compositions de 2h à 24h de la composition 75CAC/25P	105
Figure 3.20	Evolution de l'ettringite et l' AH_3 dans les mortiers de 2h à 24h	106
Figure 3.21	Evolution de l'hémi-carboaluminat et du mono-carboaluminat formés dans le mortier de 2h à 24h.....	107
Figure 3.22	Analyses thermogravimétriques des mortiers de 2h à 24h.....	109
Figure 3.23	Evolution de l'eau liée dans les mortiers en fonction du temps de 2h à 24h	110
Figure 3.24	Evolution du CA résiduel au pic ($2\theta = 30.08^\circ$) de 2h à 24h.	111
Figure 3.25	Evolution de l'ettringite par DTA-TG de $100-165^\circ\text{C}$	111
Figure 3.26	Corrélation de l'ettringite déterminée par ATD-TG et par DRX.....	111
Figure 3.27	Evolution des hydrates de 165°C à 270°C	113
Figure 3.28	Evolution de l' AH_3 par ATD-TG et par DRX	113
Figure 3.29	Evolution des signaux infrarouge de 2h à 24h.....	115

Figure 3.30	Porosité totale des 4 compositions aux différentes échéances	117
Figure 3.31	Distribution cumulée des pores à des échéances différentes.....	118
Figure 3.32	Distribution cumulée des pores à 2h et à 24h.....	119
Figure 3.33	Proportion des familles des pores des mélanges	120
Figure 3.34	Evolution de l'ettringite formée et de la variation dimensionnelle.....	122
Figure 3.35	Relation entre l'intensité de l'ettringite et le degré d'expansion	123
Figure 3.36	Vitesse de la déformation endogène volumique en fonction du temps.....	124
Figure 3.37	Intensité du signal IR de l'ettringite en fonction du retrait chimique	126
Figure 3.38	Vitesse de la déformation endogène volumique en fonction du retrait chimique	126
Figure 3.39	Observation au MEB des mortiers ettringitiques à l'échéance de 2h	128
Figure 3.40	Résistance des mortiers ettringitiques en fonction du retrait chimique.....	129
Figure 3.41	Relation entre la résistance des mortiers ettringitiques et la porosité totale.....	130
Figure 3.42	Relation entre la résistance des mortiers ettringitiques et l'eau liée	131
Figure 3.43	Evolution des caractéristiques microstructurales en fonction du temps.	133
Figure 3.44	Diffraction DRX des 4 compositions sans accélérateur et sans retardateur (le pic de l'ettringite à $2\theta = 9,1^{\circ}$ et le pic du gypse à $2\theta = 11,6^{\circ}$).....	135
Figure 4.1	Diffractogrammes de la composition 75CAC/25P de 1j à 330j.....	138
Figure 4.2	Analyses thermogravimétriques des mortiers de 1j à 330j	139
Figure 4.3	Evolution de l'eau liée dans les mortiers en fonction du temps de 1j à 330j	140
Figure 4.4	Evolution de l'ettringite des 4 compositions.....	141
Figure 4.5	Evolution de l'AH ₃ des 4 compositions	142
Figure 4.6	Evolution des phases du carboaluminat de 1j à 330j.....	142
Figure 4.7	Evolution de la calcite de 1j à 330j au pic ($2\theta = 29,4^{\circ}$)	143
Figure 4.8	Evolution de la perte de masse de 165°C à 270°C.....	144
Figure 4.9	Spectres IR d'un jour à 330j des échantillons ettringitiques	145
Figure 4.10	Porosité totale des 4 compositions aux différentes échéances	146
Figure 4.11	Distribution poreuse des 4 compositions en condition endogène	147
Figure 4.12	Comparaison de la distribution poreuse des 4 compositions	148
Figure 4.13	Evolution des pores en fonction du temps	148
Figure 4.14	Evolution de la résistance des mortiers en condition endogène.....	149
Figure 4.15	Relation entre l'eau liée et la résistance en compression des mortiers ettringitiques avec vieillissement	150
Figure 4.16	Position des prélèvements à analyser sur une éprouvette	152
Figure 4.17	Suivi des masses des mortiers en fonction de la condition de conservation	153

Figure 4.18	Influence de vieillissement naturel sur l'apparence de l'échantillon après 330 jours.....	154
Figure 4.19	Sections de l'échantillon après pulvérisation de phénolphtaléine	155
Figure 4.20	Comparaison des résultats de DRX aux différentes positions de l'échantillon.....	158
Figure 4.21	Comparaison des résultats IR aux différentes positions de l'échantillon.....	160
Figure 4.22	Comparaison des résultats IR de l'échantillon en endogène avec l'échantillon au séchage	162
Figure 4.23	Résistance des compositions ettringitiques	164
Figure 4.24	Porosité des 4 compositions aux intempéries.....	166
Figure 4.25	Porosité des 4 compositions au séchage.....	166
Figure 4.26	Evolution de la porosité au cœur de l'échantillon en fonction de la condition de stockage avec le temps de vieillissement	167

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Composition des différents types de CAC (Taylor 1997).....	22
Tableau 1.2	Activité hydraulique comparative des aluminates et des silicates de calcium (Bilodeau 1997)	24
Tableau 1.3	Solubilité des différentes phases du sulfate de calcium (Berger et al. 2014)	25
Tableau 2.1	Compositions chimiques des matières premières de la partie « liant ».....	47
Tableau 2.2	Compositions minéralogiques du CAC et du ciment portland.....	47
Tableau 2.3	Caractéristiques principales des matières premières composant le squelette granulaire.....	47
Tableau 2.4	Compositions des mortiers étudiés.....	48
Tableau 2.5	Principales longueurs d'onde de vibration infrarouge des phases étudiées (cm ⁻¹).....	53
Tableau 2.6	Positionnement des pics principaux des anhydres et des hydrates présents dans les liants ettringitiques	58
Tableau 2.7	Températures de décomposition des produits de l'hydratation d'un liant ettringitique (Michel 2008, Nguyen 2012, Bizzozero-(c) et al. 2014)	60
Tableau 2.8	Précision sur les échéances de temps de mesure des résistances mécaniques	78
Tableau 3. 1	Composition des mélanges ettringitiques non-adjuvés.....	132

Glossaire

Notation cimentaire

C	CaO
A	Al ₂ O ₃
S	SiO ₂
H	H ₂ O
\bar{S}	SO ₃
\bar{C}	CO ₂
CEM 42.5	Ciment Portland 42,5
CAC	Ciment d'aluminate de calcium
C \bar{S} H _x	Sulfate de calcium
C \bar{S} H _{0,5}	Hémihydrate plâtre alpha (P)
C \bar{S}	Anhydrite (A)
MEB	Microscope électronique à balayage
ATD-ATG	Analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrie
DRX	Diffraction des Rayons X
AFt	Principalement relative à l'ettringite (E), 3CaO.Al ₂ O ₃ .3CaSO ₄ .32H ₂ O Ou C ₃ A.3C \bar{S} .H ₃₂
AFm	Monosulfoaluminate (M _s) : 3CaO.Al ₂ O ₃ .CaSO ₄ .12.H ₂ O (C ₃ A.C \bar{S} .H ₁₂) Monocarboaluminate (M _c) : 3CaO.Al ₂ O ₃ .CaCO ₃ .11H ₂ O (C ₃ A.C \bar{C} .H ₁₁) Hémicarboaluminate (H _c) : 3CaO.Al ₂ O ₃ .0,5CaCO ₃ .11,5H ₂ O (C ₃ A.C \bar{C} _{0,5} H ₁₂)

INTRODUCTION

Le ciment à base d'aluminate de calcium est produit industriellement depuis maintenant un siècle. Le brevet de référence déposé par Jule Bied et la société Pavin Lafarge en 1908 concerne le ciment Fondu©. Le démarrage de la production s'est fait en 1916 à l'usine du Teil. De manière générale, le ciment alumineux trouve des débouchés dans deux domaines bien distincts : le réfractaire et la chimie du bâtiment. Dans le premier cas, ce sont les propriétés de résistance à la chaleur et aux chocs thermiques qui sont visées. Dans le second cas, ce sont la prise rapide et les bonnes résistances à jeune âge qui sont recherchées. Néanmoins, c'est le mélange de ciment alumineux et de sulfate de calcium qui permet dans le cas des mortiers techniques d'avoir les caractéristiques demandées à très jeune âge en conduisant à la formation d'ettringite. Le liant ettringitique utilisé dans la pratique est souvent de composition plus complexe (ciment d'aluminate de calcium (CAC), ciment Portland (CEM), sulfate de calcium ($C\bar{S}H_x$) et adjuvantation). Le cahier des charges à respecter dans le cas de la chimie du bâtiment est souvent très contraignant comme par exemple sur les valeurs limites de la durée pratique d'utilisation, le temps de prise, la rhéologie ou encore la montée en résistance. A noter que le prix est le critère de formulation qui prévaut. Par ailleurs, la période de maturation s'accompagne toujours de variations dimensionnelles précoces de retrait et/ou de gonflement, imposées d'une part par la réaction d'hydratation et d'autre part par l'environnement hydrique, ce qui augmente le risque vis-à-vis de la fissuration. Selon le rapport de composition entre le ciment d'aluminate de calcium et le sulfate de calcium ainsi que sa nature, les hydrates formés seront inégalement répartis entre l'ettringite, l'hydroxyde d'aluminium et le monosulfoaluminate de calcium lors de l'épuisement en sulfate de calcium.

Les liants à base de ciment Portland font désormais objet de nombreuses études dans le monde. Le nombre d'études sur les liants ettringitiques est beaucoup plus modeste. Les liants ettringitiques se distinguent par le fait que les variations dimensionnelles sont essentiellement composées d'une part de retrait qui est classiquement induite par l'autodessiccation ou la dessiccation et, d'autre part, de gonflement qui lui est plus relié à la formation d'ettringite. Toutes ces grandeurs évoluent sur un laps de temps très court de

l'ordre de quelques heures, voire quelques minutes dans le cas adjuvanté. Les tentatives de corrélation directe entre les propriétés macroscopiques et microscopiques à jeune âge ne sont pas courantes dans la bibliographie. L'objectif de ce travail de thèse est donc essentiellement de faire le lien entre la cinétique de variation dimensionnelle à jeune âge et l'évolution de la microstructure. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes restreint à l'étude à jeune âge en condition hydrique endogène et le vieillissement à long terme.

La méthodologie a consisté d'une part à évaluer expérimentalement les variations dimensionnelles à jeune âge depuis le moment du coulage et jusqu'à la stabilité dimensionnelle. La fiabilité de ces résultats a été contrôlée tant les paramètres influents sont nombreux, c'est pourquoi la répétabilité des mesures a été un gage de qualité des essais réalisés.

D'un autre côté, et pour comprendre les mécanismes à l'origine des cinétiques de variations dimensionnelles, plusieurs indicateurs de l'état de la microstructure ont été identifiés comme pertinents, souvent sur la base d'une mesure continue possible à jeune âge (grandeurs rhéologiques, retrait chimique, calorimétrie isotherme et spectroscopie infrarouge). Des techniques de mesures ponctuelles plus classiques ont néanmoins été menées pour renforcer la validité des mesures continues (porosimétrie par intrusion de mercure, diffraction des rayons X, thermogravimétrie).

Le mémoire de thèse se compose de quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la bibliographie sur des connaissances générales sur les matériaux nécessaires pour des mélanges ettringitiques : le ciment aluminaté de calcium, les différents sulfates de calcium ainsi que les travaux de recherche réalisés sur l'hydratation des liants ettringitiques, les paramètres clés influençant l'hydratation et les conséquences de l'hydratation tels que : la variation dimensionnelle (le retrait endogène, le retrait chimique), la résistance.
- Le second chapitre présente les matériaux et les techniques expérimentales pour évaluer les comportements des mortiers ettringitiques à jeune âge ainsi qu'à long terme (330 jours). Deux rapports du poids de ciment aluminaté de calcium sur sulfate de calcium sont utilisés : 90/10 et 75/25 avec deux types de sulfate de calcium (hémihydrate α et anhydrite naturelle). Dans ce chapitre, un travail

préliminaire sur les retraits endogènes (vertical, horizontal, volumique) est effectué afin de choisir la méthode optimale de mesure du retrait endogène pour l'étude expérimentale menée dans le troisième chapitre pour identifier le lien entre la cinétique de variation dimensionnelle à jeune âge et l'évolution de la microstructure des mortiers ettringitiques.

- Le troisième chapitre est consacré à la structuration des mortiers ettringitiques jusqu'à la fin de prise. Des corrélations entre les caractéristiques intrinsèques sont recherchées pour mettre en exergue l'influence de la nature du sulfate de calcium et de son dosage sur la structuration et le changement de l'état liquide à l'état solide des mortiers ettringitiques. Le couplage de la variation dimensionnelle endogène et des signaux infrarouges en mesure continue a été utilisé pour envisager la relation entre la variation dimensionnelle endogène et l'intensité de l'ettringite formée. Dans cette partie, l'évolution de la microstructure et de la macrostructure a été également suivie jusqu'à 24h après la fabrication du mortier.
- Le chapitre 4, concerne l'influence de la nature et du dosage en sulfate de calcium sur l'hydratation à long terme (330 jours). Cette étude de durabilité évaluée vis-à-vis de l'environnement de conservation, sera nécessaire pour des applications pratiques. Les mortiers sont conservés sous 3 conditions différentes de stockage: en endogène, en séchage et soumis aux intempéries. Comment ces conditions de conservation influencent-elles la microstructure, la macrostructure, et la durabilité des mortiers ettringitiques ? Ce sont les questions auxquelles nous devons répondre dans le cadre de ce quatrième chapitre.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'HYDRATATION DES LIANTS ETTRINGITIQUES ET SON INFLUENCE SUR LES PROPRIETES MICROSCOPIQUES ET MACROSCOPIQUES

1.1 Introduction

Le liant ettringitique est le liant dont le principal hydrate formé est l'ettringite. Ce liant se compose principalement de ciment d'aluminate de calcium (CAC) (comprenant des oxydes de calcium CaO et d'aluminium Al_2O_3) et de sulfate de calcium. Le processus d'hydratation de ce liant est dominé par l'hydratation du CAC, qui débute dès que l'eau entre en contact avec le liant pour provoquer un enchaînement de réactions avec les phases anhydres. A très jeune âge, une période d'activité chimique intense a lieu, gérée par une cinétique très rapide des réactions et accompagnée d'un dégagement de chaleur. Ce couplage entre les phénomènes physiques et chimiques durant l'hydratation rend complexe la compréhension des mécanismes réactionnels. La vitesse des réactions dans le mélange à l'état frais est dépendante du rapport $CAC/C\bar{S}H_x$, de la nature du sulfate de calcium et de la présence ou non d'adjuvantation (**Bayoux et al. 1990, Scrivener et al. 1998**). Au fur et à mesure que la microstructure évolue et entraîne le changement de la macrostructure, le matériau passe de l'état liquide à l'état solide, il fait sa prise et sa résistance mécanique augmente. Durant leur cycle de vie, les matériaux ettringitiques présentent deux problèmes majeurs: les variations dimensionnelles de gonflement qui peuvent conduire à la formation de fissures et la perte de durabilité à long terme des matrices ettringitiques qui peuvent se carbonater sous l'influence du CO_2 quand elles sont soumises aux intempéries. En effet, l'hydrate principal des liants ettringitiques se décompose en présence de CO_2 pour former du gypse, du carbonate de calcium et de la gibbsite (**Grounds et al. 1988, Nishikaw 1992, Chen Xiantuo et al. 1994, Kuryatnyk 2007**). Ce phénomène est d'autant plus important dans le contexte où la concentration de CO_2 dans l'air augmente à cause de la pollution.

Le mécanisme de base de la réaction d'hydratation du liant ettringitique sera également présenté, ainsi que l'influence de la nature du sulfate de calcium sur le développement des caractéristiques au jeune âge et à long terme.

1.2 Ciments alumineux

1.2.1 Généralités

Le développement industriel du ciment d'aluminate de calcium est principalement associé aux travaux de Bied dans les laboratoires de la J. & A, Société Pavin de Lafarge au Teil, France (**Scrivener et al. 1998**). Ce travail est issu de la problématique de dégradation rapide des mortiers et des bétons dans les sols contenant de grandes quantités de sulfates,

notamment du gypse et de l'anhydrite. En 1908, un brevet d'invention est déposé portant sur un procédé de fabrication de ciment à partir de la fusion d'un mélange de bauxite (ou d'autres matériaux alumineux et ferrugineux à faible teneur en silice) et de calcaire (**Scrivener et al. 1998**). Le ciment produit présente les propriétés souhaitées de résistance aux sulfates, mais aussi une prise et un durcissement plus rapides que le ciment Portland. Il a fallu plusieurs années pour aboutir à un procédé de fabrication satisfaisant à une échelle industrielle. Cinq années d'essais ont également été nécessaires à la Société Lafarge et au gouvernement Français pour que le ciment puisse être mis sur le marché en 1918 sous le nom commercial de Ciment Fondu Lafarge (**Scrivener et al. 1998**).

Bien que le ciment d'aluminate de calcium soit produit dans des quantités beaucoup plus faibles que le ciment Portland et que son prix soit quatre à cinq fois plus élevé, il apporte des solutions technologiques particulières dans des applications spécifiques pour certains domaines de la construction (réfractaire, mortiers pré-mélangés à sec, réparation rapide, enduits de sol, ...) en raison de ses propriétés précieuses :

- Développement rapide de la résistance, même à basse température,
- Maintien de la résistance à température élevée et sous chocs thermiques,
- Durabilité accrue face aux agressions chimiques et à l'abrasion.

Le centenaire du brevet français a été célébré lors de l'organisation de la Conférence internationale sur le ciment d'aluminate de calcium à Avignon, en France en 2008. Cet événement a clairement démontré que les ciments d'aluminates de calcium continuent de susciter un intérêt non-négligeable dans le domaine des matériaux de construction (**Scrivener 2008**).

1.2.2 Procédé de fabrication

Le ciment d'aluminate de calcium est fabriqué principalement à partir de deux sources importantes de matières premières : le calcaire et la bauxite. Il est caractérisé par ses teneurs en alumine élevées (32-45% Al_2O_3) par rapport aux ciments Portland ordinaire (1-12% Al_2O_3) (**Taylor 1997, Scrivener et al. 1998**). Le diagramme de composition en SiO_2 - CaO - Al_2O_3 (*Figure 1.1*) permet de positionner les différents liants hydrauliques et pouzzolaniques les uns par rapport aux autres.

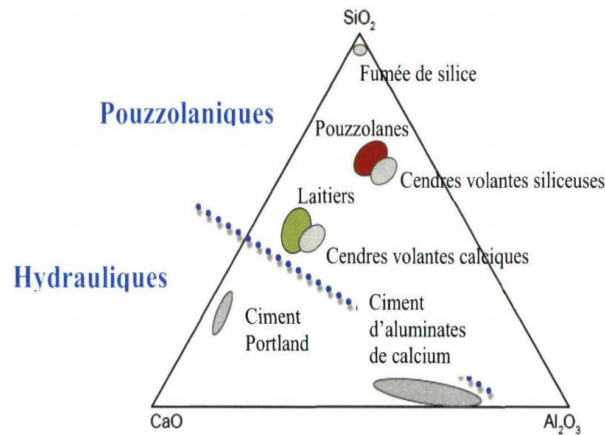


Figure 1.1. Diagramme de composition en $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ (tiré de (Muller 2010)).

Le CAC, dont la composition peut varier en fonction de l'application et de la qualité, peut être classé par rapport à sa couleur : le CAC sombre est riche en fer, alors que le CAC blanc présente des taux faibles de fer. Le plus célèbre est le ciment Fondu® Lafarge dont la couleur est sombre. Il est fabriqué par fusion en four rotatif d'un mélange de carbonate de calcium et de bauxite à une température comprise entre 1450-1550°C. Le Ciment Fondu® est composé à 38-40% d'alumine et d'une quantité importante d'oxydes de fer (jusqu'à 20% de Fe_2O_3) (Tableau 1.1). Des matières premières plus pures que la bauxite, à faible teneur en fer telles que la chaux et l'alumine, sont utilisées pour la production des CACs blancs qui présentent une teneur en Al_2O_3 de 60-80%.

Tableau 1.1. Composition des différents types de CAC (Taylor 1997).

Type of cement	Al_2O_3	CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	FeO	SiO_2	TiO_2	MgO	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	SO_3
Ciment Fondu	38–40	37–39	15–18	3–6	3–5	2–4	<1.5	<0.4	<0.2
40% Alumina	40–45	42–48	<10	<5	5–8	~2	<1.5	<0.4	<0.2
50% Alumina	49–55	34–39	<3.5	<1.5	4–6	~2	~1	<0.4	<0.3
50% Al_2O_3 (low Fe)	50–55	36–38	<2	<1	4–6	~2	~1	<0.4	<0.3
70% Alumina	69–72	27–29	<0.3	<0.2	<0.8	<0.1	<0.3	<0.5	<0.3
80% Alumina	79–82	17–20	<0.25	<0.2	<0.4	<0.1	<0.2	<0.7	<0.2

Après cuisson et refroidissement, contrairement au ciment Portland où du sulfate de calcium est ajouté pour réguler le temps de prise, aucune matière première minérale supplémentaire n'est ajoutée pendant le broyage du CAC (Scrivener et al. 1998).

1.2.3 Minéralogie et propriétés en solutions des phases principales

La minéralogie varie en fonction de la qualité du ciment mais l'aluminate monocalcique (CA ou CaAl_2O_4) reste la principale phase réactive pour tous les CAC (40 à 70%). D'autres phases telles que la gehlénite (C_2AS ou $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$, 20 à 25%) et la mayénite (C_{12}A_7 ou $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$, <3%) participent à l'hydratation du CAC (**Bilodeau 1997**). La mayénite réagit rapidement avec l'eau et joue un rôle important dans la nucléation des hydrates d'aluminate de calcium (**Fryda et al. 2014**). Actuellement, un nouveau ciment composé majoritairement de C_{12}A_7 (C_{12}A_7 : 58,9% ; α , β - C_2S 13,8% ; 17,9% de ferrite ; CA: 2%) est commercialisé par la société Kernéos (Touzo et al. 2014). Ce liant a été conçu pour augmenter la quantité d'ettringite formée par rapport aux autres ciments alumineux standards. En effet, le rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la mayénite est plus proche de celle de l'ettringite, ce qui conduit à la consommation d'une plus grande partie de l'alumine au cours de la réaction (**Touzo et al. 2014**).

Les ciments riches en alumine, généralement de couleur blanche, contiennent également de la grossite (CA_2 ou $\text{CaO}.2\text{Al}_2\text{O}_3$) (**Taylor 1997**). Il a tendance à réagir avec l'eau pour créer les mêmes produits d'hydratation que le CA. Son hydraulité est cependant très faible dans les conditions ambiantes, mais peut augmenter avec la température. En effet, selon Negroet et Klaus (**Negro et al. 1985, Klaus 2013**), la solubilité du CA_2 est beaucoup plus faible que celle de CA, ce qui explique une hydratation très faible du CA_2 . Edmonds et Majumdar (**Edmonds et al. 1989, Klaus 2013**) ont en effet mis en évidence un début d'activité hydraulique de la phase CA_2 seulement après 28h à 48h de réaction. Celle-ci pouvant s'étendre sur plusieurs mois. C'est pour cette raison que dans de nombreuses études antérieures, la phase CA a souvent été considérée comme le seul anhydre du ciment d'aluminate de calcium, et la phase CA_2 a souvent été supposée inerte à jeune âge (**Klaus 2013**). Une proportion non-négligeable de bélite (C_2S ou $\text{SiO}_2.2\text{CaO}$) peut également être présente, ainsi que quelques composés mineurs comme la ferrite (C_4AF ou $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$). D'autres oxydes mineurs peuvent également être présents tels que TiO_2 , MgO .

L'activité hydraulique des phases aluminates et des silicates de calcium dépend du rapport C/S ou C/A et est donnée dans le *Tableau 1.2*.

Tableau 1.2 Activité hydraulique comparative des aluminates et des silicates de calcium (**Bilodeau 1997**).

	CS	C ₂ S	C ₃ S	C	C ₃ A	C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂
C/S. C/A	1	2	3		3	1,7	1	0,5
Réactivité	Inerte	Lente	Rapide	Instantanée	Très rapide		Rapide	Lente

De façon générale, l'activité des phases anhydres dépend du rapport molaire relatif de chaux et d'alumine : plus le rapport C/A est important plus la réactivité augmente.

1.3 Sulfates de calcium

Le sulfate de calcium est un composé chimique formé d'un anion sulfate et d'un cation calcium. Il existe sous trois formes : le dihydrate ou gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), l'hémihydrate ou plâtre ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) et l'anhydrite (CaSO_4).

Le sulfate de calcium dihydraté reste stable jusqu'à 130-170°C. A partir de cette température, le gypse commence à se convertir en hémihydrate (**Odler 2003**) s'il est séché à l'air et sans humidité (l'eau incorporée dans la matrice cristalline s'évapore très rapidement et conduit à la modification de la transformation de la structure cristalline). La structure cristalline de l'hémihydrate est donc assez poreuse. Si la température de traitement est portée jusqu'à 300°C, l'hémihydrate se transforme en anhydrite dont la structure est encore plus poreuse. Ces deux formes de sulfate de calcium sont respectivement appelées hémihydrate β et anhydrite - III β .

La cuisson du gypse dans les conditions « humides », c'est-à-dire en présence de vapeur, sous une pression de 1 bar et une température de 105 - 110°C (conditions d'autoclave), conduit à la formation d'une nouvelle forme d'hémihydrate dite « α ». L'hémihydrate α donne une structure cristalline beaucoup moins poreuse. En chauffant l'hémihydrate α au-delà de 220°C, il se transforme en l'anhydrite - III α .

La cuisson des anhydrites α et β à une température supérieure à 300°C conduit à leur transformation en anhydrite - II « anhydrite insoluble » qui se transforme en anhydrite - I si la température de traitement est augmentée au-delà de 1180°C.

Le Tableau 1.3 (**Berger et al. 2014**) montre également l'écart important entre la solubilité des hémi-hydrates et celle du gypse ce qui explique l'hydratation rapide des hémi-hydrates en gypse. En revanche, la faible différence entre la solubilité de l'anhydrite

II et celle du gypse entraîne la transformation très lente de l'anhydrite en gypse au cours de l'hydratation.

Tableau 1.3. Solubilité des différentes phases du sulfate de calcium (Berger et al. 2014)

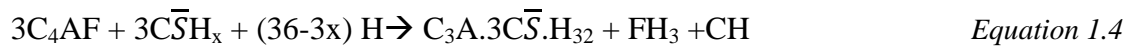
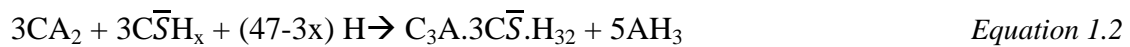
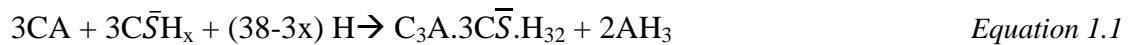
Sulfates de calcium	Type	Solubilité à 25°C		Vitesse du passage en solution
		Massique g/l	Molaire mmol/l	
Dihydrate (gypse)	$C\bar{S}H_2$	2,0	11,6	Faible
Hémihydrate (bassanite)	$\alpha - C\bar{S}H_{0.5}$	6,2	42,7	Faible vitesse
	$\beta - C\bar{S}H_{0.5}$	8,3	57,2	Haute vitesse
Anhydrite	$C\bar{S}\text{-III } (\alpha/\beta)$	8,3	61,0	Haute vitesse
	$C\bar{S}\text{-II}$	2,7	19,8	Faible vitesse
	$C\bar{S}\text{-I}$	Insoluble		Insoluble

1.4 Hydratation du système (CAC- $C\bar{S}H_x$)

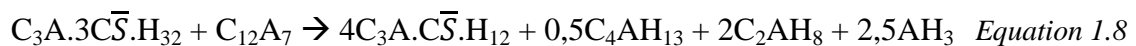
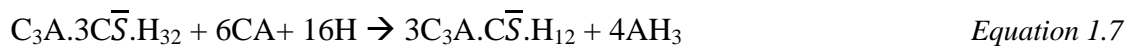
Les ciments d'aluminate de calcium (CAC) peuvent être utilisés en combinaison avec différentes sources de sulfate de calcium en tant que liant des mortiers auto-nivelant pour le recouvrement (SLU, Self Leveling Underlayment), ou pour des chapes et des mortiers de réparation. Cette combinaison avec des additifs spéciaux permet une prise et un durcissement rapides, ainsi que la compensation du retrait d'autodessiccation et de dessiccation (Lutz et al. 2010, Le Saout et al. 2014). Les propriétés de ces types de liant tels que la résistance mécanique, l'expansion ou le retrait et la nature des produits d'hydratation dépendent fortement de la nature du sulfate de calcium utilisé et de son dosage dans les mélanges. En général, l'hydratation du système ettringitique se produit vite, ce qui fait la compréhension globale de l'hydratation à jeune âge de ce liant est nécessaire pour comprendre son comportement à très jeune âge surtout pendant les premières 24 heures.

1.4.1 Réactions d'hydratation

Le processus d'hydratation d'un système [CAC-C \bar{S} H $_x$] se produit dès que les anhydres, ciment et sulfate de calcium, sont en contact avec l'eau. En effet, ces deux matières premières alimentent la solution poreuse en ions calcium, sulfate et aluminium. Trois hydrates principaux peuvent alors se former par effet de sursaturation de la solution poreuse : l'ettringite, l'hydroxyde d'aluminium et le gypse. Les équations d'hydratation relatives aux différentes phases minéralogiques sont :



Lorsque le sulfate de calcium est épuisé, l'ettringite réagit avec le reste du CA et du C $_{12}$ A $_7$ anhydre pour former du monosulfate de calcium (phase AFm) (Taylor 1997, Scrivener et al. 1998), suivant les réactions chimiques suivantes (Berger et al. 2014) :



L'hydratation d'un mélange de ciment alumineux et de sulfate de calcium dépend donc fortement de la nature du CAC (phases minéralogiques présentes), de la nature du sulfate de calcium et des proportions du mélange (Bayoux et al. 1990, Scrivener et al. 1998).

1.4.2 Influence de la nature du sulfate

Les trois types de sulfates présentés précédemment peuvent être employés pour la fabrication d'un liant ettringitique. Dépendant de la nature du C \bar{S} H $_x$ et du rapport CAC/C \bar{S} H $_x$, le processus d'hydratation se produit différemment (Bayoux et al. 1990, Scrivener et al. 1998).

- Utilisation du gypse ou de l'hémihydrate

Lors de l'utilisation du gypse ou de l'hémihydrate comme source de sulfate de calcium dans la composition (CAC-C $\bar{S}H_x$), les cinétiques d'hydratation sont identiques car la vitesse de dissolution de l'hémihydrate est beaucoup plus importante que la vitesse de dissolution du gypse (Bayoux et al. 1990). Le gypse précipite rapidement grâce à la dissolution de l'hémihydrate (Goetz-Neunhoeffer et al. 2007) et le système (CAC-C $\bar{S}H_{0,5}$) devient similaire à un mélange (CAC-C $\bar{S}H_2$) (Bayoux et al. 1990). Le CAC à une vitesse de dissolution plus faible que l'hémihydrate ou le gypse, c'est pourquoi il passe en solution plus lentement. La Figure 1.2.a montre que dans le cas des compositions contenant l'hémihydrate, le gypse se forme simultanément à la dissolution de l'hémihydrate, ce qui correspond au premier pic sur la Figure 1.2.c de dégagement de chaleur associé également à la dissolution des phases anhydres du CAC et à la formation d'une petite quantité d'ettringite (Le Saout et al. 2014, Stabler et al. 2014).

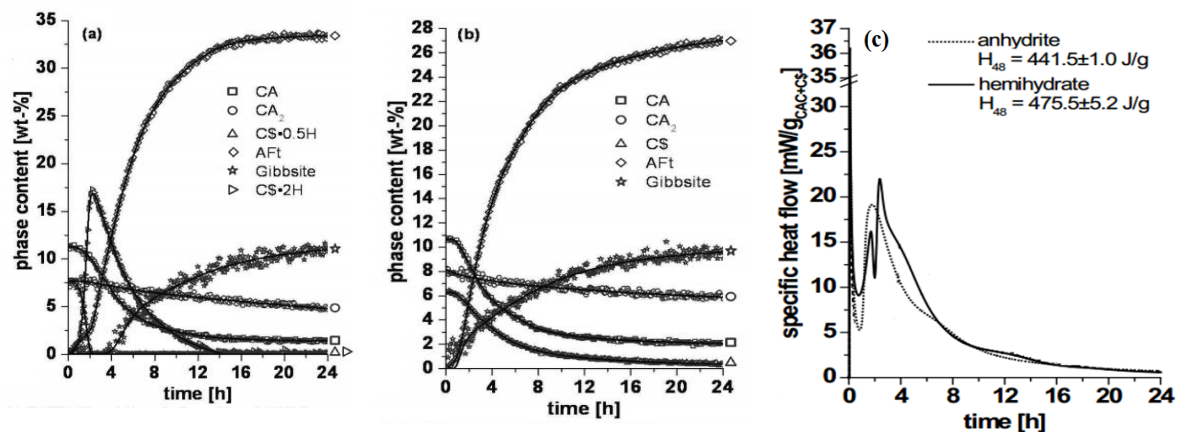


Figure 1.2 Influence de la nature du sulfate de calcium sur l'hydratation des compositions ettringitiques (35%CAC + 15% C $\bar{S}H_x$ + 50% filler inerte, E/SL=0,55) (Stabler et al. 2014).

a) Evolution des hydrates de composition [CAC- hémihydrate]

b) Evolution des hydrates de composition [CAC- anhydrite]

c) Dégagement de chaleur de deux compositions [CAC – hémihydrate] et [CAC – anhydrite]

A ce moment-là, la solution contient de grandes quantités d'ions calcium Ca²⁺ et sulfate SO₄²⁻ et très peu d'ions d'aluminium et en conséquence le rapport CaO/Al₂O₃ est élevé. La précipitation des hydrates sera très dépendante de la vitesse à laquelle la solution est alimentée avec les ions aluminium en provenance de l'aluminate monocalcique. La quantité d'ions aluminium reste faible jusqu'à la précipitation des hydrates. La teneur en gypse commence à diminuer au même moment où la précipitation d'ettringite accélère

(Stabler et al. 2014). Toute l'alumine dissoute réagit pour former de l'ettringite et de l' AH_3 . Lorsque tout le gypse a réagi avec le ciment alumineux, la solution ne contient plus d'ions sulfate (Bayoux et al. 1990, Stabler et al. 2014). Les cristaux d'ettringite se forment de préférence sur la surface des grains de CAC, et cristallisent sous la forme de petits cristaux trapus. Au fur et à mesure du temps et de la consommation du gypse, les cristaux d'ettringite grossissent et recouvrent la surface des grains de ciment CAC (Evju et al. 2005).

- **Utilisation de l'anhydrite**

Pour la composition à base d'anhydrite, la proportion des ions présents en solution évolue de façon différente : cette fois, c'est l'anhydrite, ayant une faible vitesse de passage en solution qui va réguler la cinétique de précipitation des hydrates (Bayoux et al. 1990), le gypse n'est pas formé (Goetz-Neunhoeffler et al. 2007, Stabler et al. 2014) (il n'y a pas de gypse trouvé par DRX sur la *Figure 1.2.b* et pas de premier pic au niveau du dégagement de chaleur comme dans le cas du plâtre sur la *Figure 1.2.c*). En effet, l'anhydrite passe moins rapidement en solution que l'aluminate de calcium. La solution est alors pauvre en SO_4^{2-} , le rapport CaO/Al_2O_3 est faible et proche de celui de l'aluminate monocalcique (Bayoux et al. 1990, Lamberet 2005). L'ettringite commence à précipiter mais à vitesse plus lente que celle des compositions contenant l'hémihydrate ou le gypse (Bayoux et al. 1990), le monosulfoaluminate de calcium peut se former avant (Bayoux et al. 1990) ou en même temps que l'ettringite (Kouji Onishi et al. 2010). Ensuite, la quantité d'ettringite augmente encore lentement au détriment du monosulfoaluminate de calcium (Bayoux et al. 1990).

En général, le mécanisme d'hydratation du liant ettringitique peut donc s'expliquer en ces termes : pour former de l'ettringite un rapport $C/A\bar{S}$ adéquat dans la solution est nécessaire. Le rapport de C/A et la teneur en sulfate présente dans le mélange sont influencés par l'utilisation de sulfates de calcium avec une disponibilité différente. Une plus grande disponibilité du sulfate de calcium permet la formation de l'ettringite. Lorsque la vitesse de précipitation des ettringites est accélérée, une grande quantité de calcium, une quantité intermédiaire de sulfate et une faible quantité d'aluminium sont retirées de la solution interstitielle, conduisant à un excès d'aluminium et de certains sulfates. Le monoaluminate de calcium CA peut se dissoudre seulement jusqu'à ce que la solution soit saturée en aluminium. Lorsque cette saturation est atteinte, l' AH_3 commence à précipiter.

Cette élimination de l'excès d'aluminium permet une dissolution renouvelée de CA pour former de l'ettringite avec le sulfate contenu dans la solution (Stabler et al. 2014).

1.4.3 Influence du rapport massique entre le CAC et le sulfate

Outre la nature du sulfate de calcium, le rapport du $CAC/C\bar{S}H_x$ influence également l'hydratation du liant ettringitique.

En général, la quantité d'ettringite dans les échantillons ettringitiques est en la relation étroite avec la teneur en sulfate de calcium utilisée. Plus le rapport $C\bar{S}/CAC$ augmente, plus la quantité d'ettringite est importante (Lamberet 2005, Le Saout et al. 2014). Lorsque le sulfate de calcium est épuisé, l'ettringite réagit avec le reste du CA et du $C_{12}A_7$ anhydres pour former le monosulfate de calcium (phase AFm) (Taylor 1997, Scrivener et al. 1998).

L'apparition du monosulfoaluminate (AFm) par conversion de l'ettringite se produit clairement dans des compositions contenant moins de sulfate de calcium (Lamberet 2005, Le Saout et al. 2014, Martin et al. 2014). La Figure 1.3 (Le Saout et al. 2014) présente des résultats de modélisations visant à mettre en avant l'influence du rapport massique $C\bar{S}H_x/CAC$ sur les hydrates formés en fonction du temps.

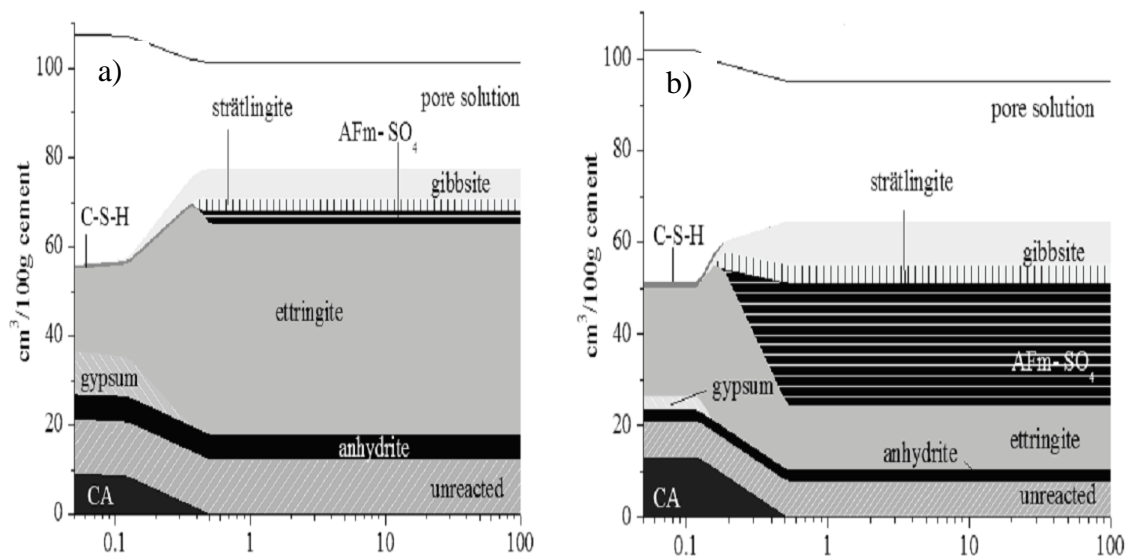


Figure 1.3. Hydrates formés au cours de l'hydratation des mélanges ettringitiques en fonction du temps ($E/S=0,7$) (Le Saout et al. 2014).

a) 50% CAC/50% Anhydrite

b) 70% CAC/30% Anhydrite

Sa modélisation montre que la proportion des hydrates en fonction du temps dépend fortement du rapport CAC/anhydrite. Dans le système $CAC/C\bar{S} = 1$, l'ettringite et l' AH_3 sont les principaux produits d'hydratation, tandis que dans le cas d'un rapport $CAC/C\bar{S}$

=2.3, il y a moins de formation d'ettringite. En plus de l'ettringite et de l'AH₃, le monosulfate de calcium AFm est également un hydrate principal en fonction du temps à cause de la conversion de l'ettringite.

1.4.4 Système [CAC- C \bar{S} H_x- CEM]

Le ciment Portland peut être ajouté dans les systèmes ettringitiques afin d'avoir une valeur de pH initial du mortier supérieure à 10,5, ce qui assure la précipitation d'ettringite stable et augmente la quantité d'ettringite formée selon (Michel et al. 2013, Bizzozero-(a) et al. 2014).

Cependant, l'apport du ciment CEM dans le système (CAC/C \bar{S} H_x) entraîne des modifications de microstructure. Très peu de travaux sur la microstructure des systèmes (CAC-C \bar{S} H_x-CEM) ont été faits dans la littérature. La Figure 1.4 présente l'influence du CEM sur la microstructure d'un système ettringitique (Lamberet 2005).

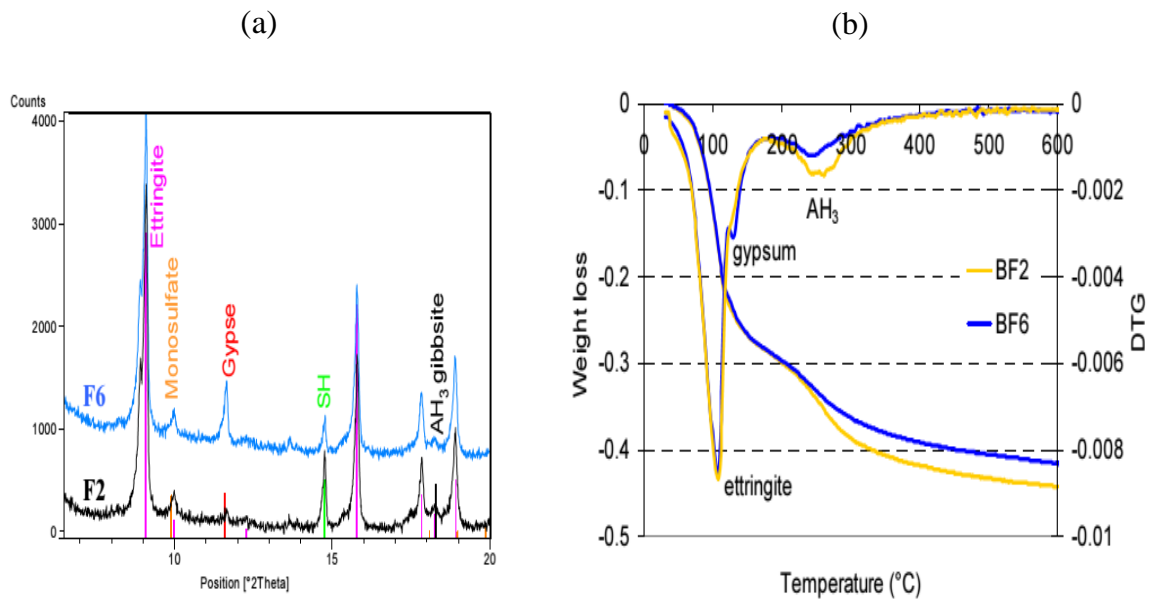
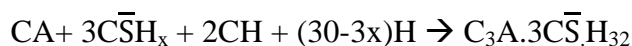


Figure 1.4 Comparaison des caractéristiques de deux compositions après 3 ans : BF2 (70CAC/30 C \bar{S} H_{0,5}) et BF6 (60,1CAC/30 C \bar{S} H_{0,5}/9,9CEM) (Lamberet 2005).
(a) Analyse DRX (b) Analyse ATD-ATG

Selon Lamberet (Lamberet 2005) en présence de ciment Portland, la chaux supplémentaire est combinée pour former de l'ettringite suivant l'équation chimique :

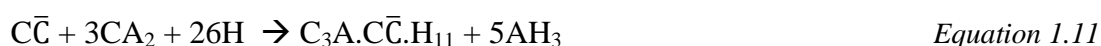
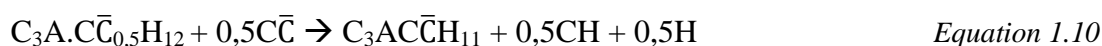


L'addition d'une source de chaux supplémentaire, telle que du ciment Portland, abaisse la teneur en AH₃ mais ne modifie pas le mécanisme d'hydratation.

1.4.5 Apport du filler calcaire sur la microstructure du liant ettringitique

L'étude de l'hydratation du système (CAC/C \bar{S} H_x) en présence de calcaire est assez rare. L'hydratation d'un liant ettringitique conduit à la formation d'hydroxyde d'aluminium amorphe et d'ettringite comme montré dans les paragraphes précédents. Lorsque le sulfate de calcium est épuisé et qu'il y a un excès d'aluminate monocalcique, l'ettringite réagit avec ce dernier pour former du monosulfoaluminate et de l'AH₃.

L'addition de calcaire limite la conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate en favorisant les réactions suivantes (Luz et al. 2012, Bizzozero-(b) et al. 2014, Pöllmann et al. 2014) :



Ces réactions montrent que l'addition de calcaire peut éviter la conversion de l'ettringite dans le cadre de systèmes sulfatés parce que l'aluminate monocalcique en excès réagit avec les carbonates pour former du monocarboaluminate et/ou de l'hémicarboaluminate (Chowaniec 2012, Bizzozero-(b) et al. 2014). L'influence de l'augmentation de la teneur en calcite dans la composition sur la présence du monosulfoaluminate est présentée sur Figure 1.5 (Baquerizo et al. 2014).

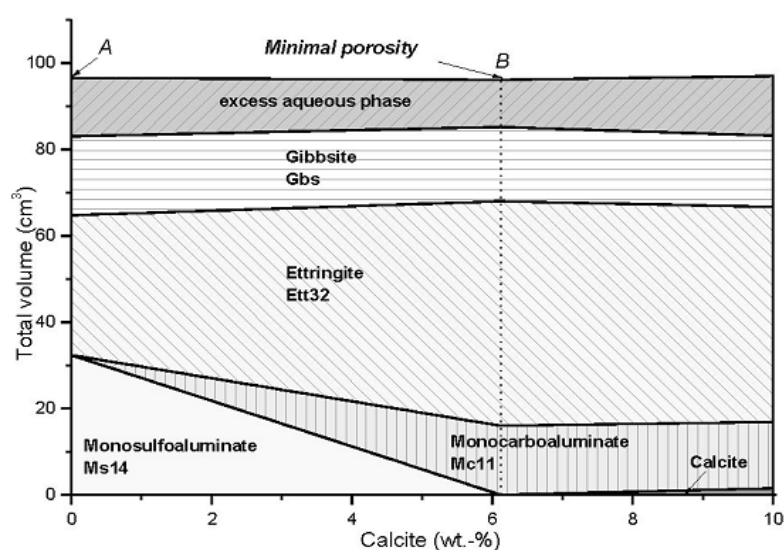


Figure 1.5 Evolution des volumes spécifiques d'un mélange ettringitique en fonction de la teneur en calcite à 25°C (Baquerizo et al. 2014).

Dans le cas du ciment CAC seul, les aluminates monocalcique CAH_{10} et bicalcique (C_2AH_8) se transforment en monocarboaluminate de calcium hydratés par réaction avec la calcite (Ollivier et al. 1984, Luz et al. 2012). Les deux étapes de cette transformation sont les suivantes : au début l'hémicarboaluminate $C_3A.C\bar{C}_{0,5}H_{12}$ est formé, puis il se transforme en $C_3A.C\bar{C}H_{11}$.

Donc le fait que CAH_{10} et C_2AH_8 se transforment en carboaluminate retarde la conversion des aluminates hydratés hexagonaux en aluminates cubiques C_3AH_6 , ce qui peut entraîner éventuellement une augmentation de la porosité dans la matrice du ciment alumineux (Ollivier et al. 1984).

1.4.6 Conclusion du mécanisme d'hydratation dans le liant ettringitique

L'hydratation des liants ettringitiques et des hydrates formés dépend principalement de la nature du sulfate de calcium utilisé dont la vitesse de dissolution est un paramètre clé (Bayoux et al. 1990, Lamberet 2005) :

- Dans le système [CAC-hémihydrate/gypse] : la vitesse de dissolution de l'hémihydrate et du gypse est plus importante que celle du CAC, donc la concentration initiale des ions Ca^{2+} , SO_4^{2-} est supérieure à celle de l'ion $Al(OH)_4^-$. En conséquence, des cristaux trapus de l'ettringite sont formés de préférence sur la surface des grains de CAC.

- Dans le système [CAC-anhydrite] : la concentration des ions SO_4^{2-} est moins élevée que celle du Ca^{2+} et $Al(OH)_4^-$, donc l'ettringite en forme d'aiguille est formée mais plus tard par rapport au cas de l'hémihydrate ou du gypse. Le monosulfoaluminate de calcium peut apparaître avant l'ettringite dû à la faible concentration d'ion sulfate dans la solution.

- L'addition du ciment Portland augmente le pH du système ettringitique, donc augmente la précipitation de l'ettringite et abaisse la teneur en AH_3 mais ne modifie pas le mécanisme d'hydratation.

- Lorsque le sulfate de calcium dans la composition ettringitique est épuisé, il y a un risque de conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate de calcium, mais l'addition de calcaire peut stabiliser l'ettringite et limiter cette conversion.

1.5 Variation dimensionnelle endogène

1.5.1 Introduction

Les changements de volume des matériaux cimentaires résultent de modifications de la microstructure et des conditions environnementales. Ces déformations peuvent être suffisantes pour provoquer la fissuration prématurée des ouvrages, surtout des produits de faibles épaisseurs avec des surfaces d'échange importantes, tels que les dallages, les chapes et les plaques en composites ciment-verre. L'apparition des fissures influence la qualité et l'esthétique des ouvrages.

Les variations dimensionnelles sont identifiables immédiatement après que le ciment et l'eau ont été mis en contact pendant le malaxage. En effet, le système ettringitique réagit sans période dormante contrairement au ciment Portland. Plusieurs mécanismes sont à l'origine de ces transformations dimensionnelles. La nature de ces mécanismes est d'ordre chimique, thermique ou physicochimique. Les variations dimensionnelles des matériaux à matrice cimentaire peuvent présenter des composantes opposées, une composante de retrait et une composante de gonflement. L'amplitude de chacune de ces composantes est influencée par de nombreux facteurs chimiques, minéralogiques, de formulation, de température,..... Dans cette partie, le mécanisme de la déformation endogène et ses conséquences sur les propriétés des liants, surtout des liants ettringitiques, sont étudiés.

1.5.2 Retrait endogène

Le retrait endogène de la matrice cimentaire est défini comme étant la variation de volume macroscopique se produisant sans transfert d'humidité avec l'environnement extérieur. L'origine de ce retrait est la réaction chimique du ciment (**Tazawa 1999**). Comme l'indique le schéma de la *Figure 1.6*, le retrait chimique correspond à une réduction interne du volume de la somme des phases solides et liquides. Le retrait endogène est la conséquence externe de ces changements volumiques.

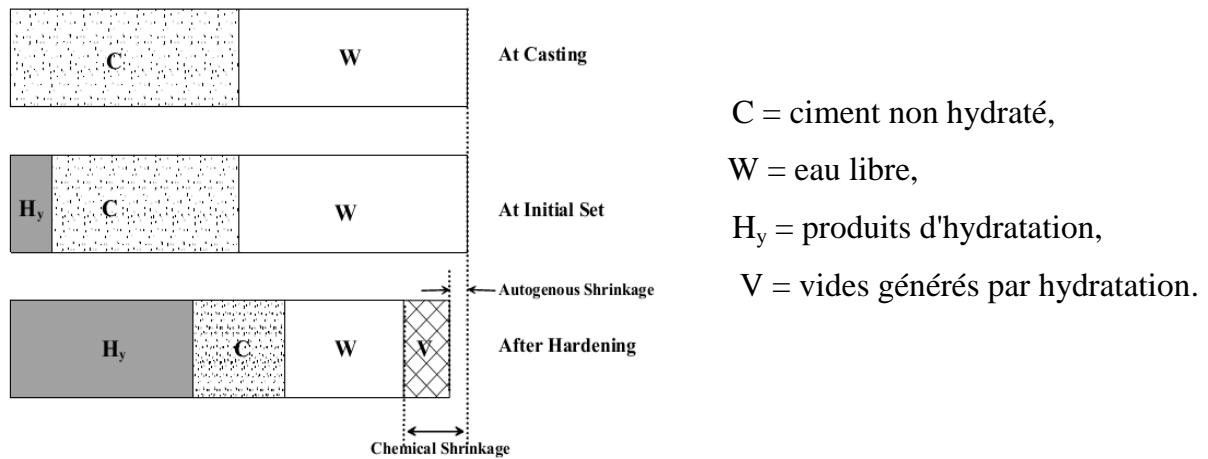


Figure 1.6. Réactions provoquant le retrait endogène et chimique (Tazawa 1999).

Ces changements de volume prennent différentes appellations : retrait endogène, retrait chimique (total et externe), retrait d'autodesiccation (Tazawa et al. 1995, Justnes et al. 1996). Le retrait endogène se produit selon trois étapes différentes (Tazawa 1999) :

- **Etape I : Etat frais**

Immédiatement après le mélange de l'eau et du liant, il se produit exclusivement la contraction de Le Chatelier en raison de la réduction du volume des produits de réaction. Dans cette première phase tandis que la pâte est encore liquide, le retrait endogène est équivalent au retrait chimique.

- **Etape II : Formation des squelettes**

La formation du squelette entraîne une rigidification progressive de la pâte qui peut alors résister à une partie des contraintes induites par le retrait chimique. Au cours de cette étape, la pression capillaire commence à se développer et les tensions de surface engendrent macroscopiquement du retrait dit d'autodesiccation. Ce mécanisme de pression fonctionne comme suit : quand l'eau est consommée, les pores deviennent plus petits, le ménisque de l'eau est tiré dans les pores capillaires et cela génère des contraintes sur les parois des pores capillaires et provoque à nouveau une contraction dans la pâte de ciment (Figure 1.7).

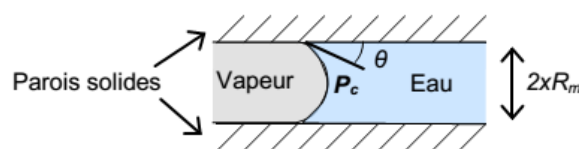


Figure 1.7 Schéma d'un capillaire non saturé, tiré de (Le Bihan 2010).

D'après, la loi de Kelvin, la valeur de la pression capillaire p_c est liée à celle de l'humidité relative h . Ainsi, plus l'humidité relative est faible, plus la pression capillaire associée est importante :

$$p_c = -\frac{\rho RT}{M_v} \ln(h)$$

Avec :

$M_v = 0.01802$ kg/mol : masse molaire de l'eau,

$R = 8,314$ J/mol.K : constante des gaz parfaits,

$\rho = 1000$ kg/m³: masse volumique de l'eau,

$T = 293$ K pour 20°C : température absolue.

D'autre part, cette pression capillaire p_c correspond à un rayon de ménisque R_m via la loi de Laplace : plus le rayon d'un pore est petit, plus la pression capillaire associée est importante :

$$p_c = p_g - p_l = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{R_m}$$

Avec :

$p_g = p_a + p_v$: pression de phase gazeuse air humide (air sec + vapeur d'eau),

p_l : pression de l'eau liquide,

R_m : rayon du pore correspondant,

$\gamma = 0.073$ N/m : tension de surface de l'eau,

$\theta = 0^\circ$ pour l'eau : angle de mouillage.

En combinant ces deux lois, l'intensité de la pression capillaire p_c peut ainsi être reliée au rayon de pore concerné et à l'humidité relative. Cela met en évidence que plus l'humidité relative est basse, plus le rayon de pore (où le ménisque apparaît) est petit.

La *Figure 1.8* montre l'évolution du retrait chimique et du retrait endogène en fonction du temps (**Tazawa 1999**).

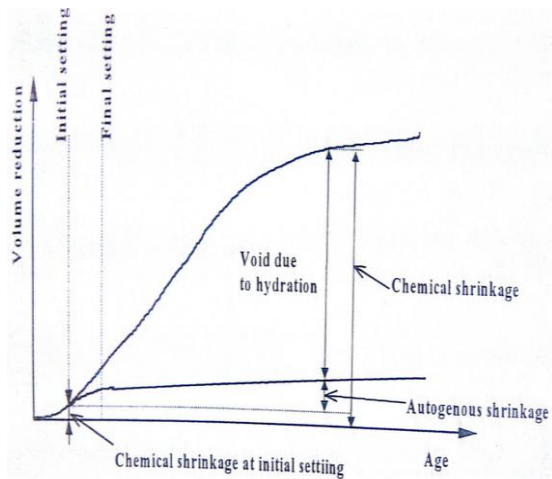


Figure 1.8. Relation entre le retrait chimique et le retrait endogène (Tazawa 1999).

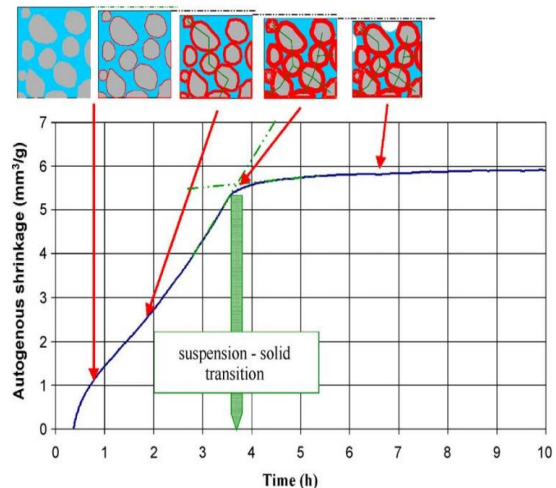


Figure 1.9 Retrait endogène d'une pâte cimentaire avec $E/C=0,3$ (Barcelo et al. 2005).

Une fois que le squelette solide commence à se former, le retrait endogène diverge du retrait chimique. L'évolution des retraits (chimique ou endogène) peut donc être utilisée comme une méthode pour caractériser la structuration en fonction du temps (Hammer 1999, Tazawa 1999, Barcelo et al. 2005).

Du point de vue du changement de la microstructure sur la Figure 1.9, la structuration des matrices se produit rapidement dans cette étape grâce à la précipitation des hydrates principaux. Dans le cas de liant ettringitique, ce sont l'ettringite, l' AH_3 , le gypse. Au fur et à mesure du temps, des produits d'hydratation tendent à relier les particules entre elles, ou à renforcer les connexions si elles sont déjà connectées. Les forces de maintien de ces particules deviennent plus fortes en fonction du temps. La matrice change graduellement de l'état liquide à l'état solide, et la densification du squelette conduit à l'augmentation de la rigidité (ou résistance à la pénétration) que nous reconnaissons comme la prise.

- **Etape III : Durcissement**

Une fois la matrice durcie, le retrait endogène peut être entraîné par le retrait d'autodessiccation à partir du moment où un squelette rigide est formé pour résister au retrait chimique. L'autodessiccation est le séchage localisé résultant d'une diminution de l'humidité relative. L'humidité plus faible est due au fait que le ciment prend de l'eau pour poursuivre son hydratation. Dans une matrice avec un faible rapport E/C , le diamètre de la porosité est plus fin, le rayon du ménisque de l'eau dans les pores devient moins important. Ces ménisques provoquent une grande contrainte de compression sur les parois des pores, le retrait de la pâte est donc plus important.

1.5.3 Variations dimensionnelles endogènes des liants ettringitiques

Les études de variations dimensionnelles de gonflement sont nombreuses surtout pour le ciment Portland dans le cas de la formation d'ettringites secondaires. Dans le cas des liants ettringitiques, les études restent encore peu nombreuses et surtout la compréhension parfaite des mécanismes de gonflement n'est pas totale. Il est évident que le gonflement est associé à la formation d'ettringite mais les conditions exactes conduisant à une ettringite gonflante sont encore assez controversées.

En général, la nature du sulfate de calcium et sa vitesse de dissolution influencent fortement les variations dimensionnelles. Dans le système ettringitique à base de CAC, la vitesse de gonflement des mélanges et le degré d'expansion semble augmenter avec l'augmentation de la dissolution du sulfate de calcium (Murat 1977). Les compositions contenant du plâtre β présentent une plus forte expansion, tandis que les compositions contenant de l'anhydrite présentent beaucoup plus de retrait (Kouji Onishi et al. 2010). La Figure 1.10 montre la tendance générale sur l'influence de la nature du sulfate de calcium (plâtre α , plâtre β , gypse et anhydrite) sur les variations dimensionnelles dans un système ettringitique adjuvanté.

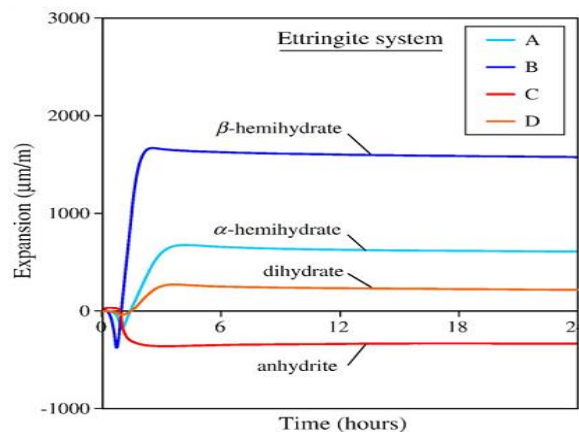


Figure 1.10. Influence de nature du sulfate de calcium sur l'expansion des liants ettringitiques (Kouji Onishi et al. 2010).

La différence des variations dimensionnelles des liants ettringitiques est issue de la vitesse de dissolution du sulfate de calcium qui contrôle la formation rapide ou lente de l'ettringite. L'évolution de l'ettringite et la variation dimensionnelle des compositions ettringitiques contenant deux types différents de sulfate de calcium (le plâtre et l'anhydrite) est présentée sur la Figure 1.11 et la Figure 1.12.

Avec des compositions contenant le plâtre, le gypse est formé rapidement, puis il est consommé pour la formation de l'ettringite qui commence à précipiter très tôt à la surface des grains de ciment CAC (*Figure 1.11.a*) (Evju et al. 2005). La formation d'ettringite est dans un premier temps associée à une phase de retrait (Kouji Onishi et al. 2010). Au fur et à mesure du temps, ils grossissent et atteignent une taille plus importante à tel point qu'ils interagissent les uns avec les autres. Au cours de la dernière période de la croissance des cristaux, la pâte gonfle (*Figure 1.12.a*).

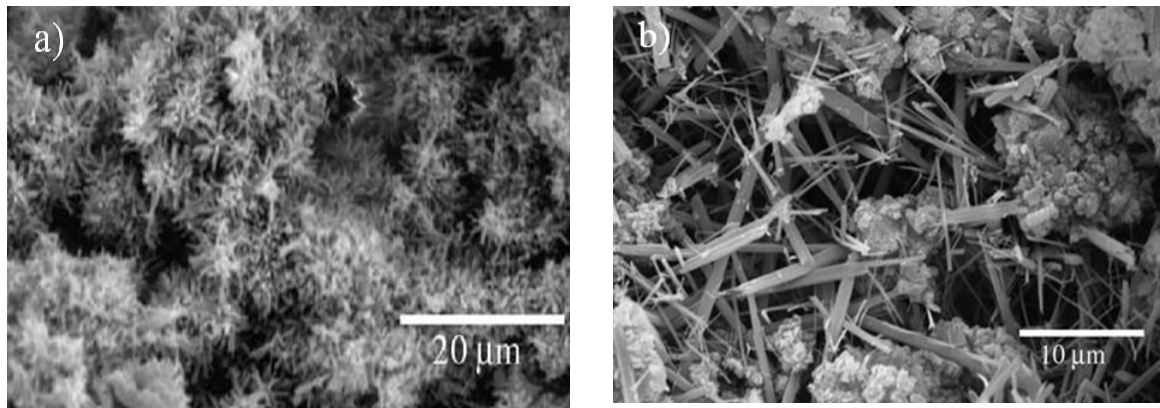


Figure 1.11 Cristaux d'ettringite dans des mélanges ettringitiques (Evju et al. 2005)

a) Composition contenant le plâtre

b) Composition contenant l'anhydrite

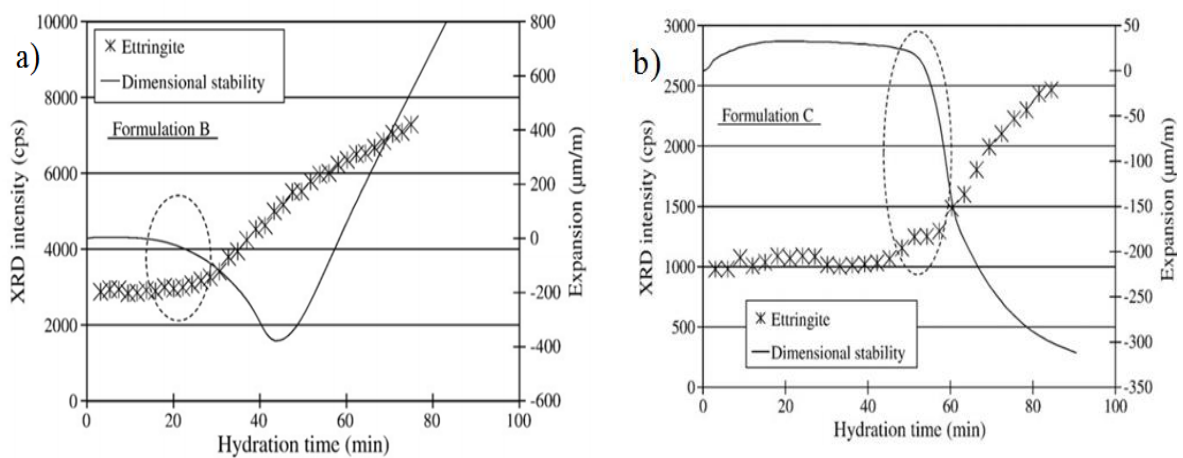


Figure 1.12 Evolution de l'ettringite et du gonflement à très jeune âge des compositions ettringitiques (Kouji Onishi et al. 2010)

a) Composition contenant le plâtre

b) Composition contenant l'anhydrite

Dans le cas des compositions contenant l'anhydrite, les cristaux d'ettringite sont beaucoup plus longs. Des cristaux d'ettringite se développent à partir de la solution et pas sur n'importe quelle surface (*Figure 1.11.b*) (Evju et al. 2005). Dans ce cas, la cristallisation ne donne pas lieu à de l'expansion mais à du retrait (*Figure 1.12.b*) (Evju et al. 2005, Kouji Onishi et al. 2010).

Le rapport entre le sulfate de calcium et le CAC influence également l'expansion. Si ce rapport est important ($\overline{CSH}_x > 30\%$) (Bayoux et al. 1990), la formation d'une grande

quantité d'ettringite est possible, ce qui entraîne probablement des pressions de cristallisation plus élevées et peut endommager l'échantillon. La *Figure 1.13* montre l'expansion de deux groupes du système (CAC-C $\bar{S}H_2$). Une petite expansion est enregistrée pour les mélanges contenant moins de 40% molaire en gypse, ce qui correspond à 33,7% en masse de C $\bar{S}H_2$ et une forte expansion est notée pour les mélanges contenant plus de 45% molaire en gypse, ce qui correspond à 38,4% en masse de C $\bar{S}H_2$. Avec des compositions contenant une grande quantité de gypse, l'expansion peut dépasser la déformation à la rupture de la matrice (environ 2,3% pour les systèmes CAC-C $\bar{S}H_2$) et il y a donc des fissures dans leurs structures.

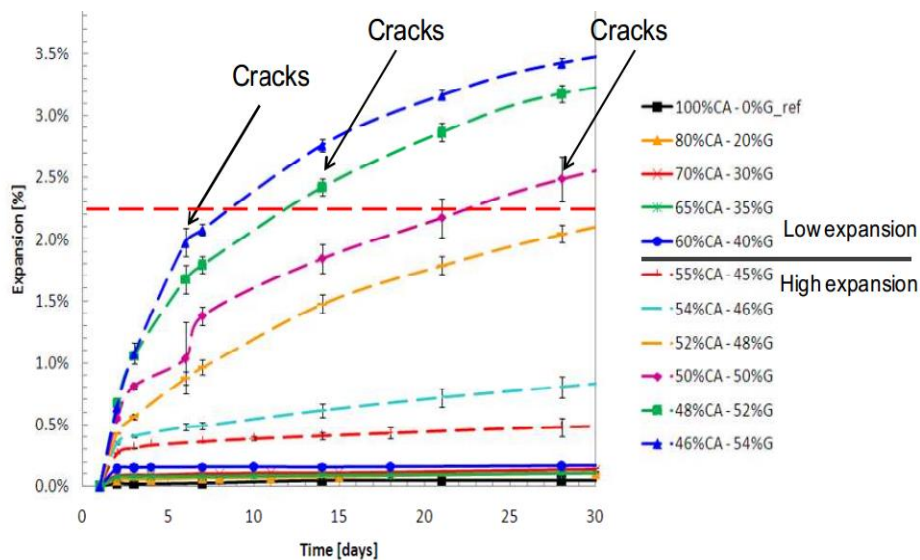


Figure 1.13 Expansion dans le système CAC-gypse (Bizzozero-(a) et al. 2014)

De manière générale, selon le type de sulfate de calcium utilisé, l'expansion des mélanges ettringitiques peut être observée ou non. Elle est généralement attribuée à la formation d'ettringite. Par contre, le mécanisme exact de la dilatation résultant de la précipitation de l'ettringite n'est pas totalement compris. L'hypothèse plus généralement admise est la théorie de la pression de cristallisation (Scherer 2004, Bizzozero-(a) et al. 2014). Lorsque les cristaux d'ettringite sont confinés, leur croissance exerce une pression P_c sur la surface solide qui peut être un mur de pores. Cette pression est proportionnelle au degré de sursaturation de l'ettringite résultant directement de la composition de la solution interstitielle, selon (Bizzozero-(a) et al. 2014) :

$$P_c = \frac{RT}{V_m} \ln \left(\frac{K}{K_{sp}} \right)$$

où:

P_c : pression qui peut être atteinte avec une sursaturation donnée.

$R = 8,314 \text{ J/K/mole}$: constante des gaz parfaits.

T : température absolue ; V_m : volume molaire de l'ettringite

K_{sp} : solubilité de l'ettringite ; K : activité ionique de l'ettringite

L'expansion macroscopique est fortement liée à la sursaturation de l'ettringite (**Bizzozero-(a) et al. 2014**). La sursaturation de l'ettringite détermine la distribution de tailles des pores où l'ettringite peut précipiter et détermine l'amplitude de la pression. Cela renseigne sur la capacité de croissance de l'ettringite pour pénétrer le réseau des pores interconnectés. Quand la quantité de sulfate de calcium est petite, l'ettringite ne peut qu'exercer une pression dans quelques pores isolés. En présence de grande quantité de sulfate, l'ettringite peut se former dans une plus grande fraction de porosité conduisant à un volume total plus élevé de génération de pression de l'ettringite qui pousse les parois des pores dans la matrice et entraîne l'expansion. De plus, si la composition contient beaucoup de sulfate de calcium, une grande quantité d'ettringite sera formée et elle crée dans les systèmes une pression importante qui peut dépasser le seuil de la limite élastique du système, et conduire à l'endommagement de l'échantillon.

En outre, d'autres études ont proposé d'autres mécanismes d'expansion.

(**Mehta 1973**) a montré que l'ettringite formée en présence de chaux apparaît sous forme colloïdale. Elle présente une surface spécifique très élevée, et est capable d'attirer un grand nombre de molécules d'eau, ce qui provoque une répulsion interparticulaire et conduit à une décroissance rapide des forces de cohésion entre les cristaux d'ettringite. Ces différents éléments conduisent à un phénomène de gonflement du système. En l'absence de chaux, une partie de la phase aluminatée va réagir rapidement et former des cristaux ettringitiques longs, qui ne produiront pas d'expansion en raison de leur faible surface. Cependant, cette théorie n'est pas validée par le travail de (**Bizzozero-(a) et al. 2014**) que nous avons abordé précédemment sur l'expansion des mélanges ettringitique même en l'absence de la chaux.

L'expansion du liant ettringitique par la théorie de la croissance des cristaux d'ettringite a été proposée par Cohen (**Cohen 1983**) et confirmée par (**Evju et al. 2005**). Il a proposé que la formation de l'ettringite et l'expansion puissent être divisés en deux théories : la théorie de la croissance des cristaux et la théorie de gonflement. Selon la première théorie, l'expansion est provoquée par la croissance des cristaux d'ettringite qui se forment sur les

surfaces des particules ou dans la solution. La croissance de ces cristaux est responsable de la pression de cristallisation et, par conséquent, la force expansive. (Cohen 1983) a proposé aussi que l'expansion est provoquée par le gonflement des particules d'ettringite à la taille colloïdale. Ces particules sont couramment désignées comme gel à grande surface spécifique. Elles consomment de l'eau pour produire l'expansion par gonflement.

En accord avec la théorie de Cohen, (Deng Min et al. 1993) a suggéré que l'expansion résulte de la pression de cristallisation engendrée par la croissance de l'ettringite ainsi que par le gonflement causé par l'absorption sélective des ions avec une grande quantité d'eau sur de minuscules cristaux d'ettringite. Dans une solution poreuse de forte alcalinité, des cristaux d'ettringite se forment in situ et provoquent une forte expansion. Alternativement, ils précipitent partiellement ou complètement dans les pores conduisant à peu d'expansion.

Le travail d'Ozawa et al. (Ogawa et al. 1982) sur le ciment sulfoalumineux a montré que des cristaux d'ettringite se forment tout d'abord de façon irrégulière en petits cristaux autour des particules de $C_4A_3\bar{S}$. Au fur et à mesure de l'hydratation, les cristaux d'ettringite deviennent orientés radialement autour des grains expansifs de ciment et l'expansion commence lorsque les zones de réactions viennent en contact entre elles et deviennent plus compactes.

1.6 Propriétés mécaniques

La formation de l'ettringite, résultant de l'association d'aluminates de calcium avec des sulfates de calcium, est la réaction qui contrôle les propriétés mécaniques à jeune âge des mélanges ettringitiques comme le durcissement rapide, la résistance, le module Young, ... Comme l'hydratation s'effectue par dissolution de phases anhydres et précipitation des hydrates, l'utilisation de composants différents dans des mélanges ettringitiques peut avoir une forte influence sur la réaction.

L'évolution de la résistance du système ettringitique a très peu été étudiée dans la littérature. (Kouji Onishi et al. 2010) a étudié l'évolution de la résistance des mortiers ettringitiques avec différentes natures du sulfate de calcium à partir de 6h jusqu'à 24h après malaxage (Figure 1.14).

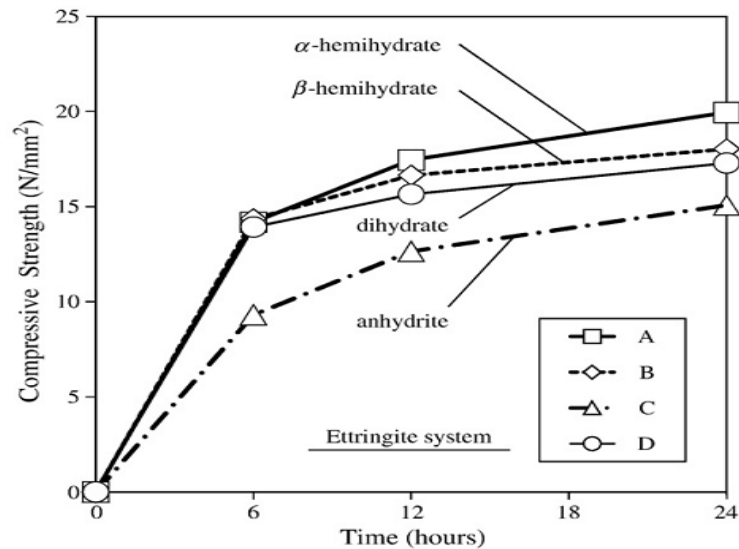


Figure 1.14 Evolution de la résistance des mortiers ettringitiques (64,5% CAC - 22,6% \overline{CSH}_x - 12,9% CEM) avec différents natures du sulfate de calcium (Kouji Onishi et al. 2010).

Le développement de la résistance en compression en fonction de la source de sulfate montre une forte hausse à 6 h, suivie d'un ralentissement (Kouji Onishi et al. 2010). La résistance de la composition à base de plâtre α est la plus importante, contrairement à la composition avec de l'anhydrite qui présente les résistances les plus faibles. Les résistances des compositions contenant le plâtre β et le gypse sont assez proches l'une de l'autre (Kouji Onishi et al. 2010).

Bayoux et al. (Bayoux et al. 1990) ont étudié le système (CAC- \overline{CSH}_x) à long terme avec différents sulfates de calcium : gypse naturel, hémihydrate et anhydrite synthétique. L'évolution de la résistance en compression jusqu'à 90 jours a été étudiée sur pâte pure avec un rapport E/C=0,3, les résultats sont présentés sur la Figure 1.15.

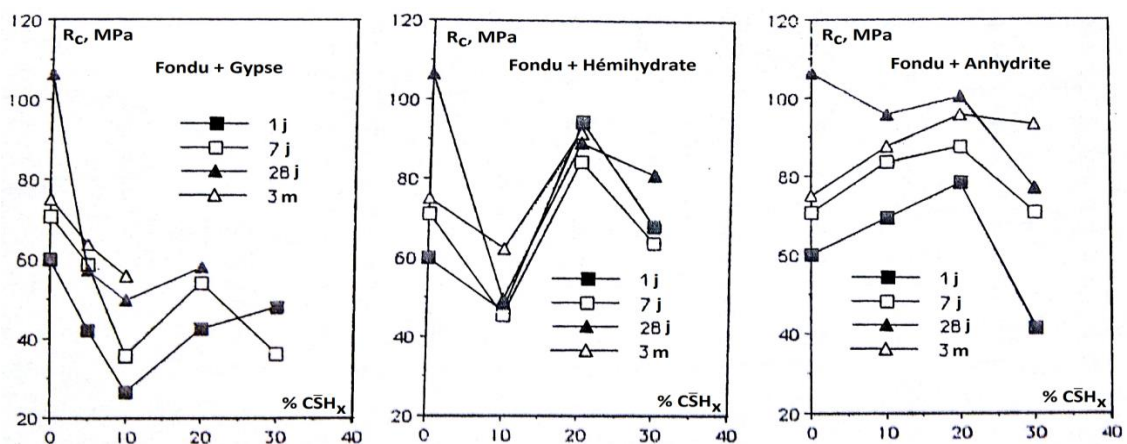


Figure 1.15. Influence de la nature du sulfate de calcium et de son dosage sur les résistances en compression pour les mélanges Fondu + sulfate de calcium (Bayoux et al. 1990).

Quelle que soit la nature du sulfate de calcium, les résistances des éprouvettes contenant 30% de sulfate de calcium sont à terme, plus faibles que celles obtenues pour un liant sans sulfate de calcium. Cette chute de résistance s'explique en partie par le fait que ces éprouvettes ont un gonflement important qui provoque des fissures dans la structure des matrices lors de la présence de sulfate de calcium supérieur à 30% (**Bayoux et al. 1990, Bizzozero-(a) et al. 2014**). Pour des dosages en anhydrite ou en hémihydrate de 20%, les résistances en compression obtenues sont supérieures à la résistance du Fondu seul. Quel que soit le dosage en sulfate de calcium, la plus faible résistance est obtenue pour les mélanges avec du gypse. Pour les dosages compris entre 10 et 20%, la résistance augmente. La phase transitoire durant laquelle l'hémihydrate s'hydrate en gypse semble entraîner de plus fortes résistances initiales (**Bayoux et al. 1990**).

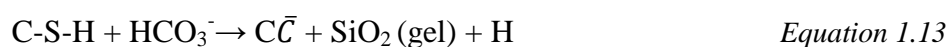
1.7 Durabilité des liants ettringitiques

La durabilité est un problème complexe, car il résulte de l'interférence entre la chimie et la physique et peut apparaître à différentes échelles dans les matériaux cimentaires. La recherche de la durabilité est nécessaire parce qu'elle conditionne les possibilités d'application du matériau. Dans le cas du liant ettringitique, la carbonatation joue principalement sur la microstructure et sur les propriétés mécaniques.

Dans le système ettringitique, d'après les données bibliographiques (**Grounds et al. 1988, Nishikaw 1992**), l'ettringite est très sensible à la réaction chimique entre le dioxyde de carbone atmosphérique (CO₂) et les ions HCO₃⁻ de la solution aqueuse. Le dioxyde de carbone (CO₂ ou \bar{C}) atmosphérique réagit rapidement avec les hydrates du ciment. L'ettringite se décompose alors en gypse (C \bar{S} H₂), en carbonate de calcium (C \bar{C}) (soit aragonite, soit vaterite) et en hydroxyde d'aluminium (AH₃), comme l'indique l'équation suivante (**Lamberet 2005**) :



Dans le système [CAC/C \bar{S} H_x/CEM], ce n'est pas seulement l'ettringite qui est sensible à la carbonatation. En effet, l'acide carbonique décompose également les systèmes C-S-H en formant du carbonate de calcium, un gel silicaté et de l'eau (**Lamberet 2005**) :



Les résultats de Lamberet (**Lamberet 2005**) montre que la carbonatation après 3 ans des systèmes ettringitiques à base de CAC est supérieure aux systèmes à base de

ciment Portland. La résistance à la carbonatation des systèmes à base de ciment Portland est donc meilleure que celle des systèmes à base de ciment alumineux (**Lamberet 2005**). D'après (**Lamberet 2005**), les résistances mécaniques sont conservées pendant 1 à 3 ans pour les deux systèmes.

Même dans un milieu à faible humidité, (**Kuryatnyk 2007**) a observé la décomposition de l'ettringite avec les mélanges conservés à 20°C et 50% HR en présence de gaz carbonique.

La carbonatation de l'échantillon est d'autant plus importante si elle est couplée aux intempéries. En effet, la météo naturelle implique généralement des changements cycliques de température et d'humidité relative dus à un grand nombre de paramètres climatiques tels que les cycles diurnes, les cycles saisonniers, l'effet des précipitations et de CO₂. Ces conditions induisent un état de déséquilibre dans l'échantillon qui peut conduire à une modification forte de sa microstructure.

1.8 Conclusions

Le processus d'hydratation d'un système [CAC-C \bar{S} H_x] se produit plus rapidement que dans le cas du ciment CAC seul. Il permet une prise et un durcissement rapide et des variations dimensionnelles qui peuvent être importantes selon la nature du sulfate.

Les comportements de ces liants, tels que la résistance mécanique, l'expansion ou le retrait, et le type de produit d'hydratation dépendent fortement de la nature du sulfate de calcium et du dosage utilisé dans les mélanges. En raison de leur prise rapide, ces liants nécessitent une étude à très jeune âge, afin de comprendre de manière globale les processus d'hydratation et de structuration.

L'objectif de la thèse est donc de faire le lien entre l'évolution de la microstructure (grandeurs rhéologiques, retrait chimique, calorimétrie isotherme et spectroscopie infrarouge) et les propriétés macroscopiques, notamment les variations dimensionnelles endogènes, obtenues par des méthodes de mesure en continu.

Une étude sur la durabilité du liant ettringitique est aussi indispensable pour l'application de ce liant en génie civil.

CHAPITRE 2

CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES ET DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1 Introduction

L'étude bibliographique a mis en exergue le manque de données concernant les caractéristiques des liants ettringitiques, en termes de microstructure, de variation dimensionnelle et de durabilité à très jeune âge ainsi qu'à long terme. La caractérisation de ces différents points est donc indispensable et nécessite l'utilisation de différentes méthodologies.

La première partie du chapitre 2 se consacre à la présentation des matières premières et des protocoles de synthèse des matériaux. Dans la seconde partie du chapitre 2, les méthodes expérimentales sont présentées. Elles sont de deux types : les premières sont destinées à identifier les caractéristiques microstructurales et les secondes concernent la caractérisation des propriétés macroscopiques. L'objectif de la thèse étant de faire la corrélation entre ces deux échelles, le chapitre 3 sera dédié à l'exploitation des indicateurs obtenus à partir des techniques expérimentales les plus pertinentes. La dernière partie du chapitre 2 a donc pour objectif d'évaluer la pertinence des techniques expérimentales dans la caractérisation d'un liant ettringitique.

L'exploitation des résultats obtenus à partir de ces méthodes de caractérisation macroscopique et microscopique est illustrée sur un système ettringitique pour un ratio CAC/sulfate donné et une nature du sulfate de calcium.

2.2 Synthèse des échantillons

2.2.1 Caractérisation des matières premières utilisées

Le liant ettringitique étudié est un micro-mortier composé d'une partie « liant » et d'une partie « squelette granulaire ».

La partie « liant » est composée de ciment alumineux (CAC), de ciment Portland (CEM I) et de sulfate de calcium tel que l'anhydrite (A) ou l'hémihydrate plâtre α (P). La composition chimique de ces différentes matières premières est présentée dans le *Tableau 2.1*.

Tableau 2.1. Compositions chimiques des matières premières de la partie « liant ».

Matière première	Principaux oxydes / % massique										
	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	MnO	L.O.I
CAC	69,68	29,78	0,26	0,16	0,15	0,04	-	0,23	0,27	0,01	n.d
CEM I – 42,5	5,30	67,28	20,22	0,20	1,02	0,18	0,26	0,20	2,63	0,06	n.d
Plâtre α	< 1.d	38,70	0,27	0,03	0,1	0,003	< 1.d	< 1.d	52,40	< 1.d	8,4
Anhydrite naturelle	< 1.d.	42,69	< 1.d.	0,07	0,05	0,002	< 1.d.	< 1.d.	56,83	0,006	3,9

L.O.I : perte au feu

1.d : limite de détection

n.d : non dosé.

Les compositions minéralogiques du CAC et du CEM sont présentées *Tableau 2.2*. Le CAC est principalement composé d'aluminate de calcium de type CA et CA₂. Le CEM est quant à lui principalement constitué de C₃S, C₂S et de C₃A.

Tableau 2.2. Compositions minéralogiques du CAC et du ciment portland.

CAC	Phase Anhydre	CA	CA ₂	C ₁₂ A ₇	C ₂ AS	C ₄ A ₃ S̄	
	% massique	57,70	37,50	0,35	0,65	1,07	
CEM	Phase Anhydre	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	SO ₃	Calcite
	% massique	71,5	14,05	11,6	-	2,4	-

La partie « squelette granulaire » de ces micro-mortiers est composée de silice, de laitier et de fillers calcaires, dont les caractéristiques principales sont répertoriées dans le *Tableau 2. 3*.

Tableau 2. 3. Caractéristiques principales des matières premières composant le squelette granulaire.

Matière première	Diamètre moyen, D50 / μm	Pureté
Silice	88,19	>98%
Laitier	11,95	-
Fillers calcaires	1,38-24,96	>99%

2.2.2 Composition des mortiers, protocole expérimental et nomenclature

La formulation choisie pour l'étude sur des mélanges ettringitiques à base de CAC et de sulfate de calcium est présentée dans le *Tableau 2.4*.

Tableau 2.4. Compositions des mortiers étudiés.

Nomenclature		Composition adjuvantée			
		75CAC/25C $\bar{S}H_x$		90CAC/10C $\bar{S}H_x$	
		g	%	g	%
LIANT + SQUELETTE	CAC	167,0	24,26	200,4	29,11
	C $\bar{S}H_x$	55,7	8,09	22,3	3,23
	CEM I - 42,5	27,3	3,97	27,3	3,97
	Silice Filler calcaire Laitier	230	33,41	230	33,41
ADJUVANTS	Superplastifiant Agent de viscosité Agent anti-retrait	37,6	5,46	37,6	5,46
	Retardateur Accélérateur	1,64	0,238	1,64	0,238
	<i>Eau</i>	169,2	24,57	169,2	24,57
	<i>Eau/solide</i>	0,326			
	Total	688,44	100	688,44	100
<p><i>On utilisera 2 types de sulfate de calcium : l'hémihydrate α (ou plâtre α – nommé P) et l'anhydrite naturelle (A) dans la recherche. Donc, les 4 compositions étudiées sont : 75CAC/25P ; 75CAC/25A ; 90CAC/10P ; 90CAC/10A.</i></p>					

Dans ce travail, le rapport CEM/liant ettringitique est fixé à 12,3%. L'étude menée dans ce travail de thèse concerne exclusivement l'influence de la nature du sulfate de calcium et de son dosage sur les caractéristiques des mortiers ettringitiques.

Tout d'abord, les matériaux solides (CAC, sulfate de calcium, silice, fillers calcaires, superplastifiant, agent anti-retrait, agent de viscosité) sont mélangés pendant 15 minutes (sans eau). Puis, l'eau dans laquelle le retardateur et l'accélérateur sont dissous est alors ajoutée. Le malaxage du mortier est effectué à petite vitesse pendant 30 secondes. Le fond de la cuve est raclé manuellement pour assurer l'homogénéité de la gâchée pendant 30 secondes et le malaxage est poursuivi à grande vitesse pendant 2 minutes. La durée totale de malaxage est de trois minutes.

2.2.3 Protocole d'arrêt d'hydratation

Tant qu'ils sont en présence d'eau disponible, les matériaux hydrauliques présentent une évolution structurale au cours du temps. Pour la réalisation de mesures ponctuelles, telles que l'analyse par diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, ... les échantillons doivent subir un arrêt d'hydratation, ce qui correspond à une évacuation totale de l'eau libre du matériau, et donc à l'arrêt de l'évolution structurale. Cet arrêt d'hydratation se fait généralement à l'aide d'acétone (**Peysson 2005**). Préalablement à l'arrêt d'hydratation, les échantillons sont préparés de manière différente suivant les techniques d'analyses envisagées : ils sont broyés grossièrement, lorsqu'ils sont destinés à être analysés sous forme de poudre, et ils sont prélevés sous la forme de petits blocs prismatiques d'environ 3-4 g lorsqu'ils sont destinés à une analyse par porosimétrie mercure.

Le protocole d'arrêt d'hydratation utilisé est le suivant :

- Plonger les prélèvements d'échantillons préparés dans l'acétone et les conserver pendant 48 heures ;
- Filtrer la solution sur un Buchner pour éliminer l'acétone ;
- Mettre les échantillons sous vide pour extraire l'acétone excédentaire, puis les laisser pendant 48 heures dans une cloche à vide afin d'éviter leur carbonatation ;

Une fois ce temps passé, les échantillons sont conservés en sac scellé. Préalablement à l'analyse sur poudre, les échantillons sont broyés à une granulométrie inférieure à 100 μ m pour des analyses telles que : DRX, ATD-TG, Infrarouge en mesure ponctuelle, ...

2.3 Méthodes expérimentales

2.3.1 Démarche de l'étude expérimentale

La démarche de l'étude expérimentale repose sur deux échelles d'observations. La première concerne une échelle à court terme que l'on appellera étude à jeune âge. Elle débute dès la fin du malaxage et se poursuit jusqu'à 24h. La seconde échelle d'observation s'étend sur une année.

Les investigations menées à jeune âge sont présentées sur la *Figure 2.1*.

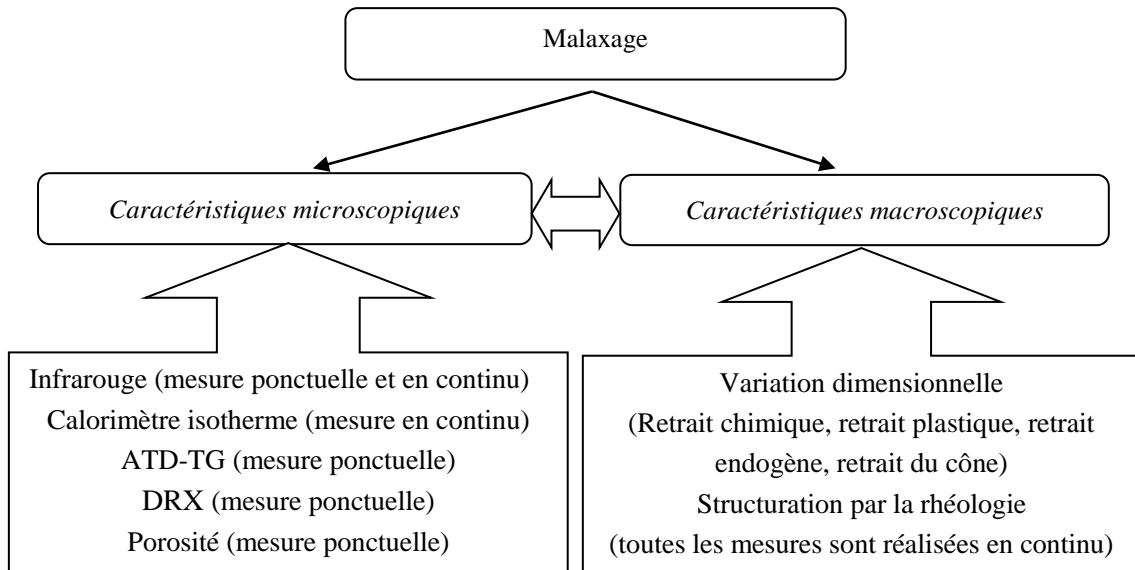


Figure 2.1. Démarche expérimentale des essais à jeune âge.

Les investigations expérimentales menées sur une période d'un an sont répertoriées dans le schéma de la *Figure 2.2*. Il s'agit plus exactement d'une pré-étude de durabilité des mortiers étudiés. Les compositions sont coulées dans des moules parallélépipédiques de dimensions 4 cm x 4 cm x 16 cm. Après le coulage, les éprouvettes sont conservées dans leurs moules pendant 24 heures en condition endogène à $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Elles sont ensuite démoulées et conservées dans 3 conditions différentes comme indiqué sur la *Figure 2.2*.

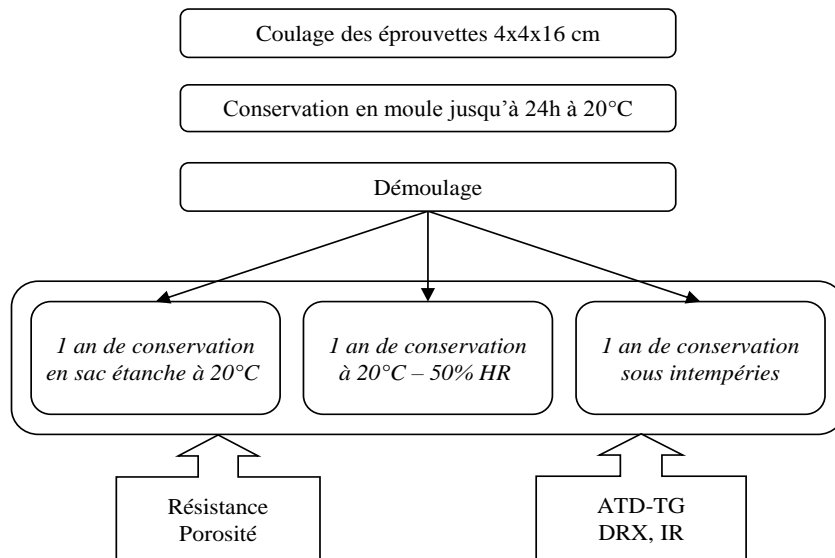


Figure 2.2. Démarche des essais de durabilité.

- Condition endogène.

La condition endogène du matériau peut être définie comme la condition où il n'y a pas d'échange entre le matériau et l'ambiance (l'humidité, la température, les agents

agressifs etc...). Ainsi, l'évolution des propriétés microstructurales et macroscopiques ne dépend que d'une cause interne (la formulation). Le but de la détermination des caractéristiques du matériau cimentaire en condition endogène est d'envisager le développement de ces caractéristiques dans la condition où l'hydratation et la microstructure et macrostructure sont favorisées au maximum.

- Condition de séchage

Dans ces conditions de conservation, il se produit une perte d'humidité du matériau (évaporation) à température et humidité relative constantes, ce qui a des conséquences fortes sur sa microstructure. Pour des matériaux fraîchement malaxés, le départ de l'eau des pores capillaires au jeune âge entraînera un retrait plastique et des contraintes internes, conduisant à des fissures de surface au jeune âge. Par rapport au mode de conservation endogène, la quantité des hydrates formés est affectée par le manque d'eau nécessaire à l'hydratation, et la carbonatation qui est alors facilitée. Ces modifications du processus d'hydratation dépendent bien sûr du moment où le matériau est exposé au séchage (le temps de démoulage, la cinétique d'hydratation) et de la dimension de l'échantillon, car la peau de l'échantillon, par exemple, est directement exposée aux conditions de séchage contrairement au cœur, qui reste en condition endogène.

- Condition à l'extérieur (aux intempéries).

Il s'agit du mode de conservation auquel le matériau devra théoriquement être exposé dès sa mise en place (ex : l'application pour des bâtiments). Dans cette condition, le matériau est placé à l'extérieur, et est affecté par plusieurs d'agents qui peuvent détériorer ses performances : la carbonatation, le changement brutal de la température, le gel-dégel, la pluie, la sécheresse, etc. La durabilité du matériau aux intempéries est une exigence nécessaire pour l'application dans la construction.

L'utilisation de ces trois modes de conservation dans l'étude des matériaux à base de liant ettringitique permettra de donner une vision globale de leur évolution en fonction du temps.

Les méthodes de caractérisation de la microstructure fournissent des indicateurs sur les relations qui peuvent exister entre les propriétés macroscopiques détaillées précédemment et les caractéristiques chimiques et physiques intrinsèques aux matériaux. Elles sont utilisées dans le but de comprendre et d'expliquer les comportements macroscopiques dans le cadre de l'étude sur l'influence des sulfates de calcium sur des variations dimensionnelles et la durabilité.

2.3.2 Techniques expérimentales

Dans ce paragraphe, les techniques expérimentales sont présentées selon l'échelle d'observation microscopique ou macroscopique.

2.3.2.1 Caractérisation microstructurale

a. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est basée sur le phénomène d'absorption qui se produit lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse un matériau. Le rayonnement est alors absorbé sélectivement en fonction des fréquences de vibrations car chaque molécule, ou groupement constituant le matériau, possède des fréquences de vibrations correspondant à des énergies précises. Lorsqu'une liaison est excitée à son énergie de vibration propre, elle absorbe l'énergie incidente. Cela permet donc d'identifier les différentes liaisons chimiques qui sont présentes dans le matériau. Les modes de vibration les plus détectables sont l'élongation symétrique (*Figure 2.3.a*) et la vibration asymétrique (*Figure 2.3.b*) et la vibration angulaire dans le plan (*Figure 2.3.c*) (**Prud'homme 2011**). La *Figure 2.3* présente ces différents modes de vibration dans le cas d'une liaison Si-O-Si.

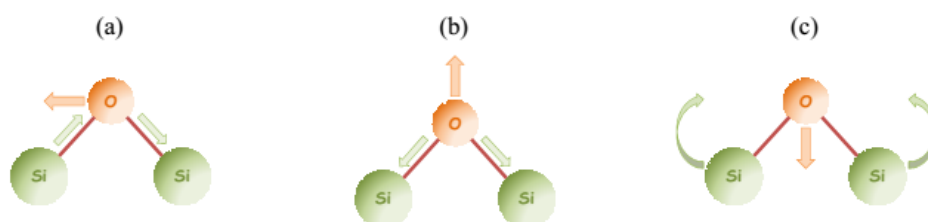


Figure 2.3. Représentation de trois modes de vibration de la liaison Si-O-Si (Prud'homme 2011).

Cette méthode peut donc être utilisée pour étudier des échantillons cristallins et amorphes. Dans ce travail, cette technique permet d'identifier les produits mal cristallisés comme l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$), souvent présent sous la forme de gel, ou les produits présents en faible quantité, et donc difficilement identifiable en DRX.

Les mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un spectromètre Nicolet iS50 FT-IR (ThermoScientific). Deux modes de fonctionnement sont possibles avec cet appareil : le mode ATR et le mode en transmission. Seul le mode ATR a été utilisé dans cette étude. Dans ce mode de fonctionnement, la poudre, ou le mélange, à étudier est simplement déposée sur le diamant avant la mesure. Les acquisitions sont réalisées entre

400 et 4000 cm^{-1} , le nombre de scans est de 32. Le logiciel OMNIC (Nicolet instrument) est utilisé pour l'acquisition et le traitement des données.

Les nombres d'ondes correspondant aux différentes phases anhydres et hydratées susceptibles d'être analysées dans la suite des travaux sont présentés dans le *Tableau 2.5*. Ils sont issus des études de (**Kuryatnyk 2007, Michel 2008, Nguyen 2012**).

Tableau 2.5. Principales longueurs d'onde de vibration infrarouge des phases étudiées (cm^{-1}).

Phases principales		Notation	Nombre d'onde (cm^{-1})
Phases anhydres	Aluminate de calcium	CA	(900 – 700) « condensé » νAlO_4 (800 – 650) « isolé » νAlO_4
	Grossite	CA_2	(680 – 500) « condensé » νAlO_6
	Mayenite	C_{12}A_7	(530 – 400) « isolé » νAlO_6
	Calcite	$\text{C}\bar{\text{C}}$	712, 870-875, 1400-1420 $\nu\text{C-O}$
	Hémi-hydrates	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0,5}$	(660, 600) $\nu_4\text{SO}_4$; 1006 $\nu_1\text{SO}_4$; (1135, 1115, 1095) $\nu_3\text{SO}_4$; 1617 $\nu_2 \text{H}_2\text{O}$; (3515, 3400) $\nu_1 \text{H}_2\text{O}$; 3615 $\nu_3 \text{H}_2\text{O}$
	Anhydrite	$\text{C}\bar{\text{S}}$	(592, 610, 673) $\nu_4\text{SO}_4$; (1100) $\nu_3\text{SO}_4$
Phases hydratées	Ettringite	$\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$	1100-1120 $\nu_3\text{SO}_4$; 620, 607 $\nu_4\text{SO}_4$; 550 νAlO_6 ; 855 Al-OH 1675-1640 $\nu_2 \text{H}_2\text{O}$; 3420 ν_1 et $\nu_3 \text{H}_2\text{O}$; 3640 νOH
	Hydroxyde d'aluminium	AH_3	3620, 3510-3520, 3464, 3380, 1023-1017, 965, 937, 912, 797, 745, 665, 580, 557, 515, 500, 449
	Gypse	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$	461 $\nu_2\text{SO}_4$; (668, 602) $\nu_4\text{-SO}_4$; (1135, 1116) $\nu_3\text{-SO}_4$; 1004 $\nu_1\text{-SO}_4$; (1621, 1685) $\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ (doublet) ; 3404 $\nu_1\text{-H}_2\text{O}$; (3545,3493) $\nu_3\text{-H}_2\text{O}$

Le mode ATR présente également l'avantage de permettre l'étude de pâte et de suivre ainsi les évolutions de structure des matériaux. Afin d'étudier la structuration de la matrice cimentaire, le mélange à étudier est simplement déposé dans un cylindre fixé autour du cristal diamant avec un joint étanche (*Figure 2.4.a*). Afin d'obtenir des mesures représentatives du comportement du matériau, le cylindre est rempli au maximum (12 cm^3 soit environ 20g) et un couvercle est placé à sa surface. Les échanges d'eau avec l'extérieur sont donc nuls, ce qui permet l'étude du matériau dans des conditions endogènes.

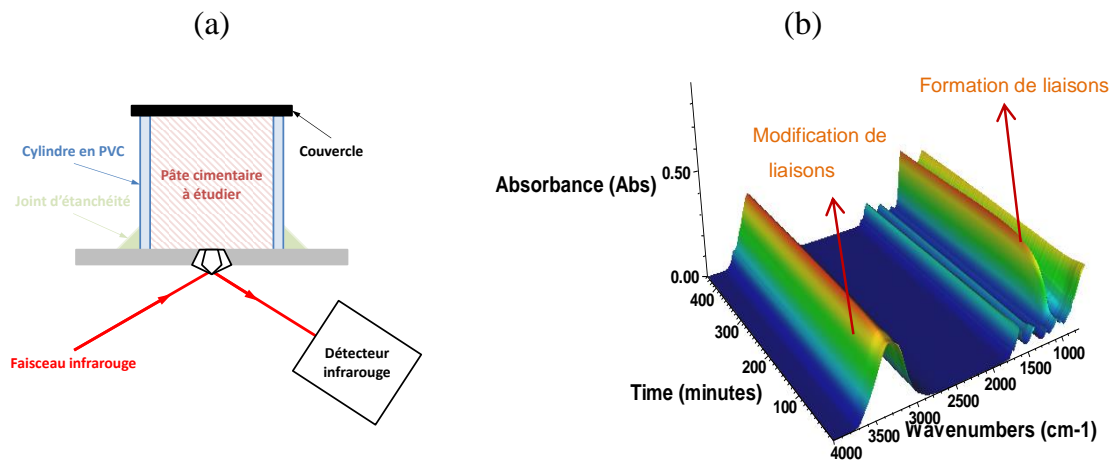


Figure 2.4. (a) Dispositif de mesure in-situ par spectroscopie infrarouge et (b) résultat global.

Les spectres sont ensuite enregistrés toutes les minutes pendant 24h. Les acquisitions sont réalisées entre 450 et 4000 cm^{-1} , le nombre de scans est de 32 et la résolution de 4 cm^{-1} . Le logiciel « OMNIC series » (Nicolet instrument) est utilisé pour l'acquisition et le traitement des données. Afin d'éliminer la contribution du CO_2 de l'air présente sur chaque spectre, ces derniers sont corrigés par une ligne droite entre 2400 et 2000 cm^{-1} . Les spectres sont ensuite corrigés en établissant une ligne de base en correction automatique. Le résultat de ces essais est une évolution temporelle des spectres (Figure 2.4(b)). Ce suivi durant la phase d'hydratation des matériaux permet d'identifier des liaisons chimiques comme les liaisons sulfates associées à de l'ettringite ou du gypse et à la formation d' AH_3 grâce aux variations d'absorbance des bandes à 1100 cm^{-1} et 1020 cm^{-1} (Bensted et al. 1971, Frost et al. 1999, Perkins et al. 1999). Ce type d'observation permet de mettre en évidence des variations de cinétiques d'un échantillon par le suivi de l'évolution en fonction du temps de l'absorbance des bandes.

En raison du temps de préparation, le suivi du signal infrarouge débute 10 minutes après la mise en contact de l'eau et du liant. Les bandes d'absorbance à 1100 cm^{-1} (la bande principale d'ettringite), à 1020 cm^{-1} (la bande principale de l' AH_3) ont été suivi continuellement pour évaluer l'hydratation des liants ettringitiques en fonction du temps (Figure 2. 5).

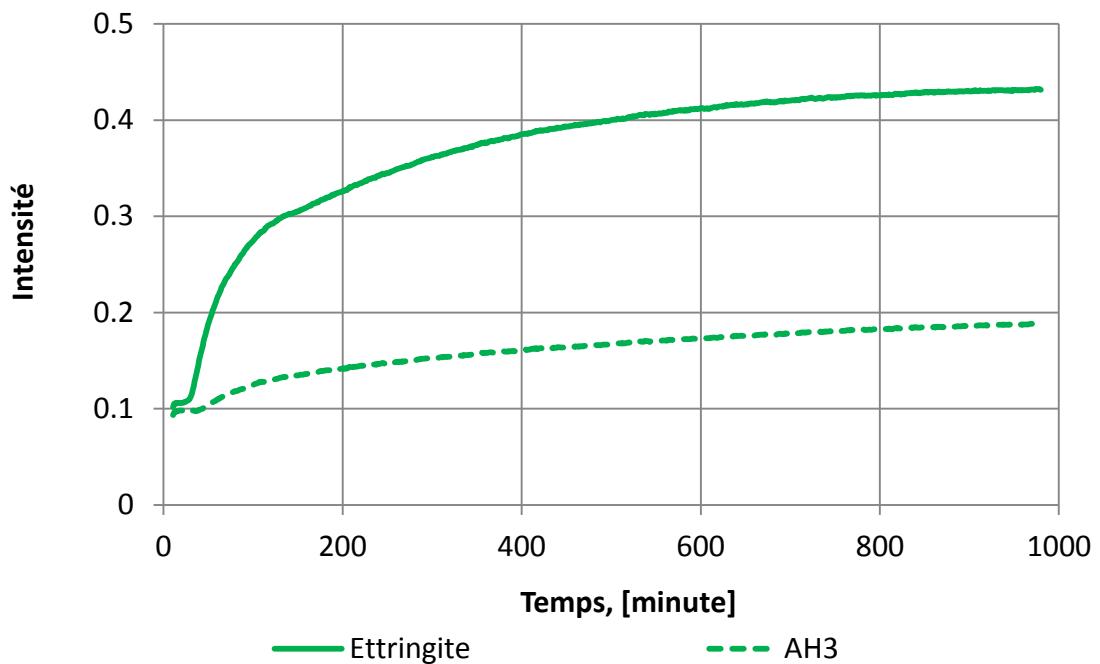


Figure 2. 5 Evolution de l'intensité de l'ettringite (bande 1100cm^{-1}) et de l' AH_3 (bande 1020cm^{-1}) d'un mortier de composition 75CAC/25P.

b. Microcalorimétrie isotherme

La calorimétrie isotherme permet de mesurer l'évolution du flux de chaleur induit par l'hydratation du liant. Pour un essai, une quantité d'environ 10 g de mortier est introduite après malaxage dans une ampoule qui est en contact avec une sonde de chaleur dans l'appareil de mesure (TAM Air). Le matériau est maintenu à température constante de $20\pm 0.1^\circ\text{C}$ et le flux de chaleur dégagé est mesuré en continu pendant 2 jours. L'allure des courbes de la chaleur dégagée évaluée par la calorimétrie isotherme est présentée sur la Figure 2.6.

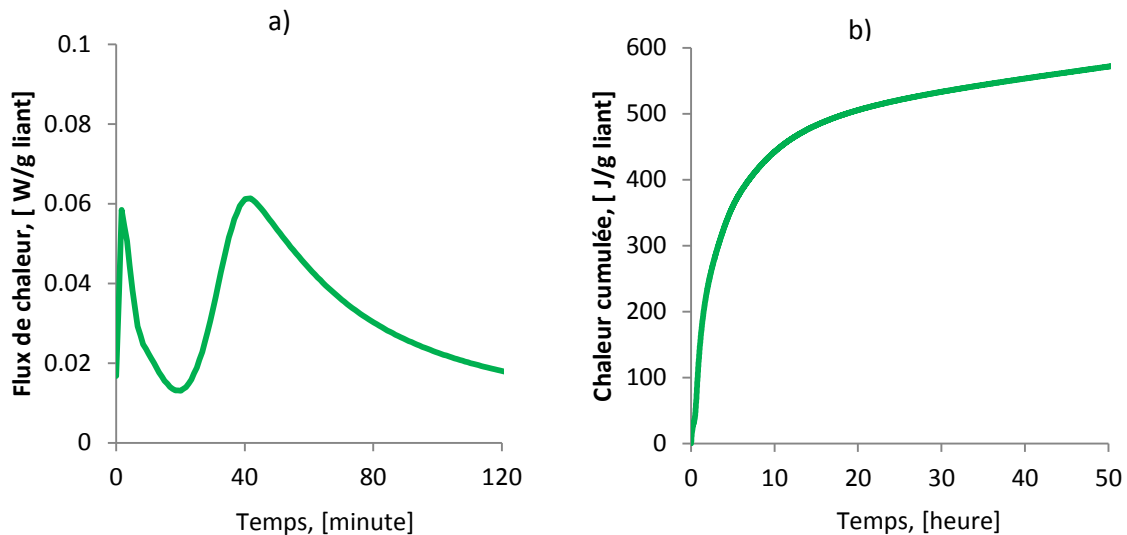


Figure 2.6 Calorimétrie isotherme à 20 °C de l'hydratation d'un mortier contenant 75CAC/25P
a) Flux de chaleur
b) Chaleur cumulée

c. Diffraction des Rayons X

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondée sur la propriété de diffraction des rayons X par la matière cristallisée. Lorsque la longueur d'onde λ d'un rayonnement incident est du même ordre de grandeur que les distances inter-réticulaires du plan (d_{hkl}) d'un cristal, il y a interaction rayonnement-matière selon la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin 2\theta = n\lambda$$

Avec θ l'angle de Bragg, qui est égal au demi-angle de déviation.

Cette technique permet d'accéder à la nature des réseaux cristallins des produits analysés et d'identifier une phase minérale sous réserve qu'elle soit bien cristallisée et qu'elle soit présente à des teneurs de 2 à 3 % en volume au minimum. Cette technique est classiquement utilisée pour identifier les principales phases anhydres cristallisées telles que les sulfates de calcium et les aluminates de calcium. Le suivi de leur consommation peut être réalisé par l'intermédiaire de mesures ponctuelles discontinues sur des échantillons dont l'hydratation a été arrêtée à différentes échéances. La technique peut également être utilisée pour identifier des hydrates, du moins la part qui est supposée être cristallisée.

Dans le cadre de ce travail de thèse, les diffractogrammes ont été obtenus sur un diffractomètre Bruker D8 Advance piloté par un ordinateur couplé à un logiciel DIFFRAC^{Plus} EVA (Bruker Software) qui permet l'exploitation des résultats. La longueur d'onde employée est la raie $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$. La gamme analysée varie entre $2\theta = 4^\circ$ et $2\theta = 70^\circ$

avec un pas de $0,022^\circ$ (2θ). Les phases cristallines présentes dans le matériau sont identifiées par comparaison avec les standards PDF (Powder Diffraction Files) du ICDD (International Center for Diffraction Data). Ce type d'analyse a permis l'identification des différentes phases présentes dans le matériau ettringitique.

La *Figure 2.7* montre un exemple de diffractogrammes mettant en évidence les principales raies caractéristiques des phases identifiables par DRX dans un mortier ettringitique contenant 75CAC/25P. Ce matériau contient une majorité d'ettringite (E : ettringite, PDF: 04-013-3691) ; de gibbsite (A: AH_3 , PDF: 01-076-1782), d'hémicarboaluminate (Hc : Hémicarboaluminate, PDF: 00-041-0221), de calcite (C : calcite, PDF: 00-007-8659), et de quartz (Q : quartz, PDF: 00-046-1045).

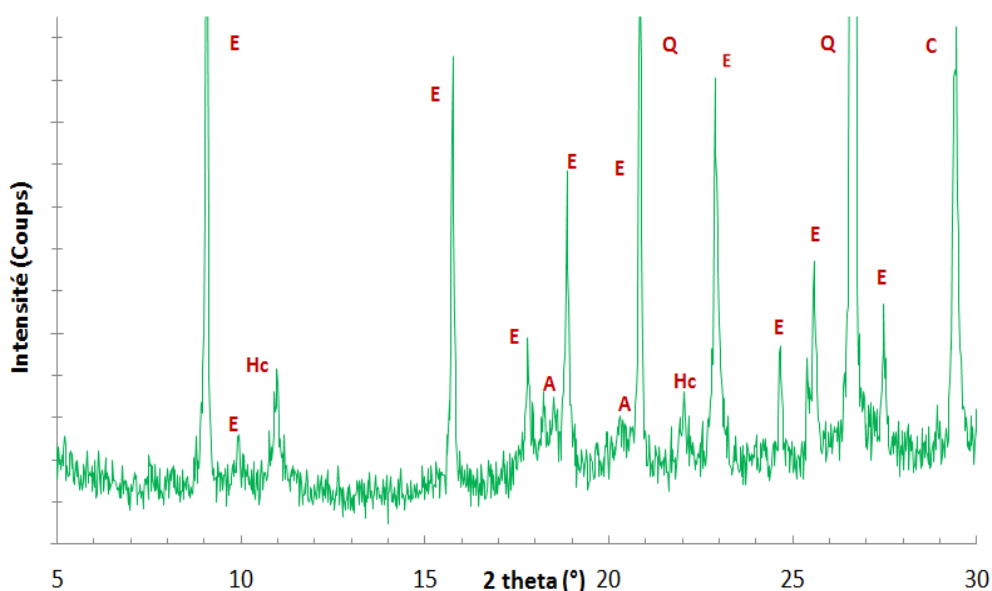


Figure 2.7. Principales raies caractéristiques des phases identifiées par DRX dans un mortier ettringitique.

L'identification des phases anhydres ou hydratées principales qui peuvent être rencontrées dans un liant ettringitique est présentée dans le *Tableau 2.6* (**Kuryatnyk 2007, Michel 2008, Nguyen 2012**).

Tableau 2.6. Positionnement des pics principaux des anhydres et des hydrates présents dans les liants ettringitiques.

Phases principales		Notation	Position en 2θ
Phases anhydres	Calcium Aluminate	CA	30,0 ; 35,5 ; 35,6 ; 37,3 ; 47,1
	Grossite	CA ₂	20 ; 25,4 ; 32,5 ; 34,7 ; 47,1
	Quartz	SiO ₂	20,8 ; 26,6 ; 36,5 ; 39,4
	Calcite	C \bar{C}	29,9 ; 31,0
	Hémi-hydrates	C \bar{S} H _{0,5}	14,7 ; 25,7 ; 29,7 ; 32,2 ; 49,4
	Anhydrite	C \bar{S}	25,4 ; 31,3 ; 38,6
Phases hydratées	Ettringite	C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂	9,1 ; 15,8 ; 18,9 ; 22,9 ; 25,6 ; 32,2
	Hémicarboaluminate	C ₃ AC \bar{C} _{0,5} H ₁₂	10,9
	Monocarboaluminate	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	11,6
	Hydroxyde d'aluminium	AH ₃	18,3 ; 20,2
	Gypse	C \bar{S} H ₂	11,6 ; 20,7 ; 23,4 ; 29,1 ; 31,1 ; 33,3

Cependant, le suivi de la formation des hydrates mal cristallisés comme l'hydroxyde d'aluminium AH₃, n'est pas fiable par diffraction des rayons X. Cela nécessite l'utilisation d'autres méthodes d'analyses telles que l'ATD-TG, l'IR ou le MEB.

d. Analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique.

L'analyse thermique différentielle (ATD), couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATG), met en évidence les changements d'états physicochimiques de composés lorsqu'ils sont soumis à une augmentation de la température. Ces changements se manifestent par des phénomènes exothermiques ou endothermiques. L'analyse thermique différentielle mesure l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et un corps témoin inerte, indiquant ainsi les différents phénomènes thermiques. Le couplage avec l'analyse thermogravimétrique, mesurant les pertes de masses en fonction de la température, permet de déterminer la contribution des différents pics. L'appareil utilisé est un Setaram Setsys Evolution couplé à un logiciel de pilotage, d'analyse et de traitement des données (Setsoft 2000). La quantité d'échantillon étudié est de 50 mg. La montée en température s'effectue depuis la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de 10°C/minute, sous

atmosphère d'azote. Un exemple de résultat obtenu par analyse thermique différentielle (le même échantillon que dans l'analyse DRX) est présenté en *Figure 2.8*.

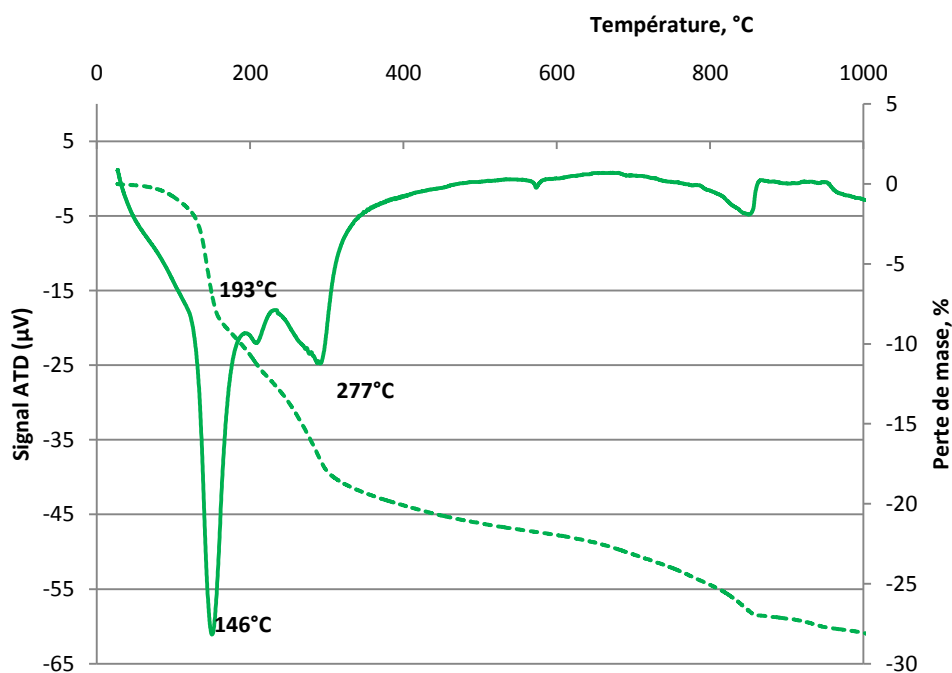


Figure 2.8. Thermogrammes d'un mélange ettringitique.

Le signal ATD-TG indique la présence de trois pics à 146°C, 193°C et 277°C, ce qui correspond respectivement à la décomposition de l'ettringite, de l'hémicarboaluminate et de l'AH₃ cristallisé.

Les températures de décomposition sont très variables d'un hydrate à l'autre et selon les procédures utilisées, comme le montre le *Tableau 2.7*. De plus, les hydrates peuvent se former suivant différents systèmes cristallins ou sous forme amorphe suivant leur environnement. C'est le cas notamment de la gibbsite qui peut apparaître sous la forme amorphe d'un gel d'AH₃ et sous un de ces polymorphes : la bayérite et la nordstrandite (**Lamberet 2005, Nguyen 2012**). Dans ce cas de figure, les températures de décomposition varient de manière importante rendant parfois difficile l'identification et la quantification précise des phases par ATD-TG.

Tableau 2.7. Températures de décomposition des produits de l'hydratation d'un liant ettringitique (Michel 2008, Nguyen 2012, Bizzozero-(c) et al. 2014).

Composants	Température de décomposition (°C)
<i>Ettringite</i>	120-150°C, pic endothermique
<i>Phase AFm</i> <i>Hémicarboaluminate</i> <i>Carboaluminate</i> <i>Monosulfoaluminate</i>	170-210°C, pic endothermique
<i>Hydroxyde d'aluminium</i>	90-110°C- AH ₃ gel 280-310°C- AH ₃ cristallisé, pic endothermique
<i>Calcite</i>	750°C, pic endothermique

e. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à utiliser les électrons émis par la surface d'un solide lorsqu'il est bombardé par un faisceau d'électrons dont l'énergie est de l'ordre de quelques Kev. Le faisceau d'électrons, mis en forme grâce à des lentilles électromagnétiques, est envoyé sur l'échantillon à l'aide d'une colonne. Au point d'impact, les électrons secondaires éjectés de l'échantillon sont collectés par un détecteur. La quantité d'électrons émise est liée à la topographie de la surface de l'échantillon et à sa composition. En balayant la surface de l'échantillon avec le faisceau d'électrons, une image de cette surface est reconstituée, pixel par pixel, dont la valeur des niveaux de gris correspond à l'intensité collectée par le détecteur d'électrons.

Les observations, réalisées au Ctμ (Centre Technologique des Microstructures) à l'Université Claude Bernard - Lyon 1, sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage Philips XL30 FEG - ESEM équipé d'une microanalyse EDS, en conditions environnementales : les échantillons ne sont pas métallisés et la pression appliquée est de 5.9 torr (faible vide).

Les observations réalisées en MEB environnemental ont pour objectif de comparer les morphologies de l'ettringite formée au cours de l'hydratation, afin d'expliquer la différence de déformations (retrait ou gonflement) des mortiers en condition endogène.

2.3.2.2 Caractérisation macrostructurale

a. Mesure de la porosité par intrusion de mercure

La porosité est un des facteurs très important pour les matériaux cimentaires, elle influe sur la performance mécanique et la durabilité sous l'effet des agents agressifs favorisant la diffusion de l'eau, ou d'agents chimiques dans le matériau.

Les porosités sont obtenues à l'aide d'un porosimètre à mercure de type Micromeritics AutoPore III sous une pression d'intrusion de 400 MPa. Les morceaux à analyser ont une masse d'environ 2-4 grammes et sont prélevés au cœur de l'éprouvette 4×4×16 (cm). L'objectif est d'étudier l'influence du vieillissement, de la nature des sulfates de calcium et de leurs dosages, ainsi que des conditions de stockage sur la distribution poreuse, et la porosité totale de la matrice ettringitique.

Après avoir préparé les échantillons, ils sont placés dans la partie de basse pression où ils restent pendant 15 à 18 heures. Dans ce poste de basse pression, l'échantillon est immergé dans le mercure puis soumis à une pression de mercure allant de 1.3 à 40 psia (14.5 psia = 760 mmHg = 1 atm). La détermination de la distribution poreuse et la construction des courbes « intrusion – extrusion » sont faites dans le poste de haute pression où l'échantillon est soumis à une pression allant de 40 à 60000 psia.

La porosité est déterminée par la loi de Washburn qui relie le diamètre des pores à la pression de mercure appliquée sur l'échantillon :

$$d.P = -4 \gamma \cos \theta$$

Avec : d : diamètre des pores,

P : pression d'intrusion du mercure,

γ : tension superficielle θ : angle de contact inter facial (130°).

Ce type d'essai donne accès à plusieurs informations, et plus particulièrement au facteur de porosité, caractérisant la porosité globale du matériau, à la répartition des pores en fonction du diamètre poreux, ainsi qu'à la connexion des pores.

Les pores des différents systèmes cimentaires sont répertoriés par familles. En fonction des familles de pores observées et des mécanismes associés, des classifications ont été établies pour le ciment Portland. Concernant les liants ettringitiques, il y a très peu de bibliographie sur la classification des pores. Le Bihan a travaillé sur des chapes à base de liants ettringitiques (**Le Bihan 2010**) et a proposé 3 familles de pores :

- Famille des macropores : rayon d'accès aux pores $> 0.7\mu\text{m}$;
- Famille des mésopores ou des pores capillaires (la plus importante et celle dont l'évolution est la plus marquée au cours du temps) : rayon d'accès aux pores compris entre 0.05 et $0.7\mu\text{m}$;
- Famille des micropores (caractéristiques des produits d'hydratation sous forme de gel) : rayon d'accès aux pores $< 0.05\mu\text{m}$.

Comme notre travail de recherche concerne des liants ettringitiques, cette classification sera utilisée dans notre étude. Un exemple de la distribution poreuse d'un mortier ettringitique est présenté sur la *Figure 2.9*.

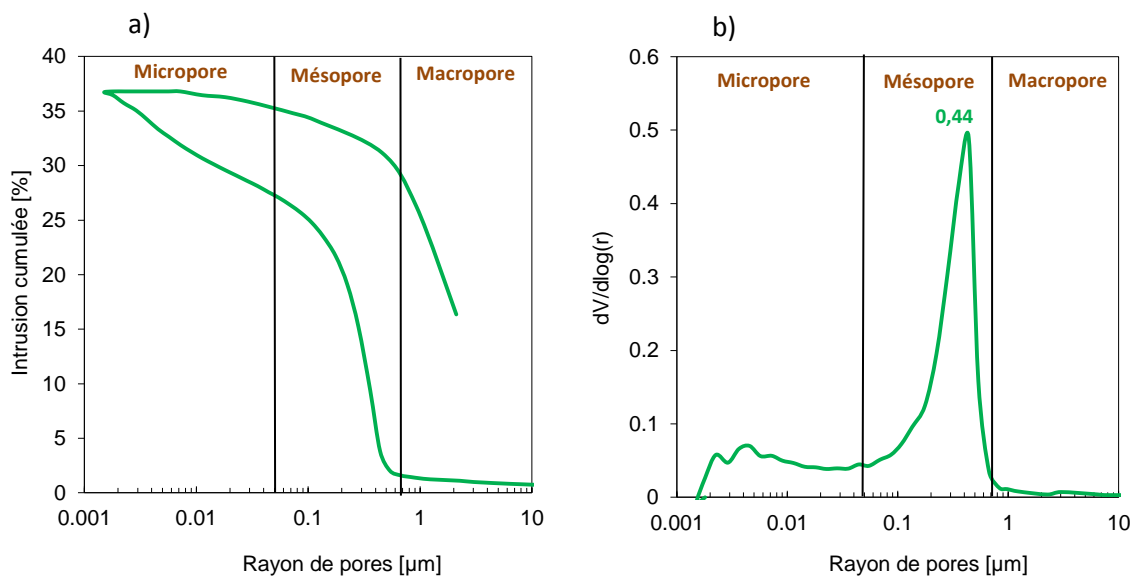


Figure 2.9 Distribution de la porosité d'un mortier contenant 75CAC/25P
a) *Distribution poreuse cumulée*
b) *Distribution poreuse*

La *Figure 2.9* présente la distribution poreuse du mortier fabriqué avec 75CAC/25P. Une seule famille de pores est présente, centrée à $0.44\mu\text{m}$ de rayon dans la zone des macropores. La porosité totale est de 36.72% . Basée sur la classification de la porosité de Le Bihan (**Le Bihan 2010**), la porosité de chaque famille de pore a été déterminée et présentée sur la *Figure 2.10*.

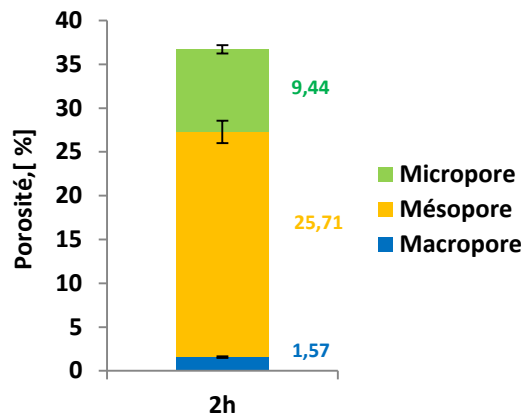


Figure 2.10. Familles de pore d'un mortier contenant 75CAC/25P

Cette évaluation nous permet d'envisager le développement des familles de pores en fonction du temps.

b. Variations dimensionnelles endogènes

Contrairement aux compositions classiques majoritaires en ciment Portland, les systèmes majoritaires en liant ettringitique présentent d'une part une réaction d'hydratation plus rapide sans réellement de phase dormante et d'autre part des variations dimensionnelles qui sont constituées à la fois d'une part de retrait et d'une part d'expansion.

- **Le retrait chimique**

Malgré le caractère ettringitique du liant, son hydratation est toujours associée à une contraction chimique dite « retrait chimique » ou « contraction Le Châtelier ». On rappelle que cela correspond à un bilan négatif entre le volume des produits par rapport au volume des réactifs.

Il existe trois dispositifs couramment utilisés pour mesurer le retrait chimique (**Justnes et al. 2000, Bouasker et al. 2008, Le Bihan 2010**) : la dilatométrie, la pycnométrie et la gravimétrie (*Figure 2.11*). Tous les trois sont basés sur un même principe : un échantillon de matériau frais est placé dans l'eau (le rapport eau sur ciment n'a donc pas d'influence sur le résultat final obtenu) et l'eau surnageant suit les changements de volume absolu du matériau engendrés par l'hydratation (le rapport eau sur ciment aura donc exclusivement une influence sur la cinétique). Dans ce travail, la méthode de mesure gravimétrique a été utilisée.

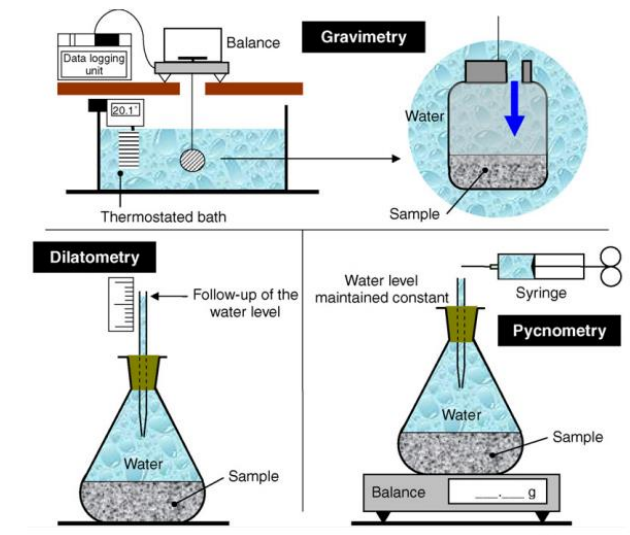


Figure 2.11. Méthodes de mesure du retrait chimique (Bouasker et al. 2008).

Le mortier fraîchement malaxé est placé dans une boîte cylindrique en plastique (70 mm de diamètre et 10 mm de hauteur). La quantité d'échantillon utilisée pour cette mesure est de l'ordre de 45 g. Les échantillons ont été initialement soumis à des vibrations pour éliminer toutes les bulles qui remonteraient au cours de l'essai.

Le mortier qui est fluide au début de l'essai risque d'être délavé lorsqu'il est immergé dans l'eau (Boivin 1999, Tazawa 1999, Le Bihan 2010). Un papier filtre pré-imbibé d'eau est alors déposé à la surface du mortier liquide avant de saturer l'échantillon en eau. La boîte contenant le mélange a été placée dans un panier en acier toujours immergé dans l'eau à 20°C et suspendu sur une balance électrique (précision à 0.01g) enregistrant les données automatiquement en fonction du temps. Un système d'acquisition automatique (LabX) est relié à la balance. Après la première pesée réalisée environ 10 min après le début du malaxage (débullage et temps de mise en œuvre), la masse de l'échantillon est enregistrée toutes les minutes.

Le retrait chimique est exprimé en (mm³/g de liant) d'eau par gramme de liant anhydre. Connaissant la masse initiale de l'échantillon ainsi que sa composition, le retrait chimique peut être calculé tel que :

$$\text{Retrait chimique} = \frac{[\text{Variation de masse de l'échantillon (g)} \times 1000 / \text{Densité de l'eau à 20°C}] (\text{mm}^3)}{\text{Quantité initiale de liant anhydre contenue dans l'échantillon testé (g)}}$$

Par la suite, seule la moyenne des deux essais de retrait chimique obtenus par gravimétrie sera présentée.

- **Variations dimensionnelles linéiques**

Les mesures linéiques des déformations endogènes consistent généralement à mesurer les variations dimensionnelles d'une éprouvette à l'aide de capteur de déplacement. La configuration de l'essai peut être verticale et horizontale.

Mesure linéique horizontale

Le principe de cette méthode est la mesure de la déformation uniaxiale d'un barreau en matrice cimentaire. Le dispositif est constitué d'un moule rectangulaire en acier de 16 cm de longueur, 4 cm de largeur et d'une hauteur de 1 cm. Des ancrages sont placés à mi-hauteur aux deux extrémités du barreau. Une des extrémités est fixée au bâti, l'autre est considérée comme libre de tout mouvement (*Figure 2.12*). Les mesures sont prises automatiquement toutes les 5 minutes, jusqu'à 24h où une stabilisation du signal est observée sur les courbes de déformation. La précision de la mesure en déplacement est de $\pm 2 \mu\text{m/m}$.

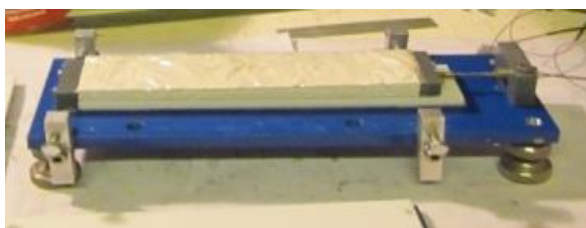


Figure 2.12. Dispositif expérimental pour le retrait plastique.

Dans le but de mesurer les déformations le plus tôt possible, les faces latérales sont retirées dès que le barreau présente suffisamment de cohésion et de rigidité pour ne pas s'écouler sous son poids propre. Le démoulage est effectué peu avant le début de prise du mortier, lorsque l'empreinte de l'aiguille de Vicat munie de l'équipage de 300g, ne se referme plus. Un soin particulier est apporté aux parois et au fond du moule pour limiter les frottements entre le matériau et le moule à l'aide de vaseline et d'un film étirable. Comme les parois latérales sont retirées lors de l'initialisation des mesures, les frottements sont uniquement présents entre la partie inférieure du barreau et le fond du moule. Pour assurer la condition endogène, un plastique recouvre l'ensemble de l'échantillon. Toutes les mesures sont réalisées en condition endogène à 20°C.

Mesure linéique verticale

Cette technique est appelé “essai au cône” (*Figure 2.13*). C’est une technique de mesure en continu qui permet d’évaluer les variations dimensionnelles dès le coulage du matériau. En supposant que les frottements sur la face conique sont négligeables, le suivi de la hauteur h du cône est directement relié à la déformation volumique du cône selon l’équation suivante :

$$\frac{dV}{V} = 3 \frac{dh}{h}$$

Pour minimiser les frottements, un cône en verre préalablement huilé et recouvert d’un film plastique est rempli par le mortier. Un réflecteur est posé sur sa surface supérieure pour permettre le suivi des déplacements à l’aide d’un capteur de déplacement optique laser. Les mesures peuvent être effectuées en condition de séchage ou en condition endogène (dans le cas de notre recherche), un couvercle en plastique est déposé au-dessus pour éviter l’évaporation de l’eau.

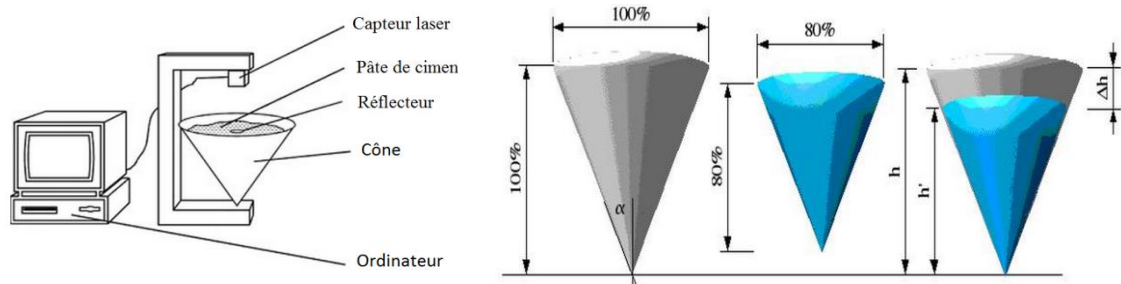


Figure 2.13. Appareil pour le retrait vertical – retrait au cône (Schleibinger , Kaufmann al. 2004).

Cependant, une fois que le matériau est mis en œuvre, il arrive que des bulles de coulage remontent à la surface du matériau. Ces bulles peuvent influencer le positionnement du réflecteur posé en surface et modifient de ce fait les mesures.

Variations dimensionnelles volumiques

L’échantillon frais, placé dans une membrane en latex, est immergé dans l’eau dans le but de mesurer les variations de volume par pesées hydrostatiques selon le principe de la poussée d’Archimède. La membrane latex contenant le mortier est positionnée sur un

panier en acier de pesée qui est suspendu à une balance. Le bain d'immersion constitué d'eau déminéralisée climatisée à 20°C est dimensionné pour assurer une température constante de l'échantillon. En effet, cette méthode est très sensible, enregistrant toute variation même légère de la masse du système contenant l'échantillon. Pour éviter toute perturbation dans le système de mesure (évaporation de l'eau, vibration de l'air, ..) le bain d'eau a été placé dans une boîte étanche.

La diminution de la poussée d'Archimède, qui se traduit par une augmentation de la masse apparente, correspond au retrait alors que le gonflement de l'échantillon correspond à une augmentation de la poussée d'Archimède qui se traduit par une remontée de l'échantillon dans le récipient et à une diminution de la masse apparente.

Le dispositif utilisé pour la mesure volumétrique des déformations endogènes est représenté sur la *Figure 2.14*. Après le malaxage, environ 250-300g de la matrice sont placés dans la membrane. Elle est ensuite placée sous vibration pendant 1 minute afin d'évacuer les bulles d'air. La membrane est ensuite nouée à l'aide d'un fil en fibre de verre en prenant la précaution d'empêcher l'air de rentrer dans la membrane. Cette dernière est soigneusement rincée, séchée et pesée. L'échantillon est ensuite accroché à une nacelle en acier suspendue à son tour à une balance (précision à 0.01g) reliée à un ordinateur permettant l'acquisition automatique des données (LabX). La mesure de la masse est effectuée toutes les minutes et l'acquisition démarre, en moyenne, 10 min après le début du malaxage.



Figure 2.14. Dispositif expérimental de mesure des variations volumiques.

La déformation endogène de l'échantillon, rapportée à la masse initiale du ciment, est obtenue à partir de la relation suivante :

$$\text{Retrait endogène} = \frac{\Delta m(t) \times 1000}{(m_{\text{pâte.air}} - m_{\text{pâte.eau}}) \rho_{\text{eau}} \times m_{\text{liant}}}, \text{ (mm}^3/\text{g liant)}$$

Avec : $m_{\text{pâte.air}}$: masse de l'échantillon pesé dans l'air, g

$m_{\text{pâte.eau}}$: masse de l'échantillon pesé dans l'eau, g

Δm : Variation de masse de l'échantillon ; $\Delta m = m(t) - m(t_0)$, g

$m(t)$: masse de l'échantillon enregistrée par la balance au moment t, g

$m(t_0)$: masse de l'échantillon enregistrée par la balance au début ($t=0$), g

ρ_{eau} : densité de l'eau à 20°C (g/cm^3) ($\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3$ à 20°C)

m_{liant} : masse initiale de liant anhydre contenue dans l'échantillon (g)

Ce type de technique peut faire néanmoins apparaître des biais dans la mesure. La sédimentation et le ressuage de l'échantillon peut être à l'origine d'erreurs sur les variations dimensionnelles. La présence de l'eau de ressuage à la surface de l'échantillon (entre le mortier et la membrane) constituant une pellicule pouvait être réabsorbée au cours de l'hydratation jusqu'à ce que la membrane entre en contact avec la surface de la pâte de ciment. Les déformations de retrait mesurées en cas de ressuage sont alors largement surestimées par rapport aux déformations réelles. Afin d'éviter ce ressuage, Justnes (**Justnes et al. 1996**) a proposé une mise en rotation des éprouvettes au cours de l'essai. Pour un faible rapport E/C, l'influence du ressuage sur le résultat de la mesure est moins importante (**Justnes et al. 1996**).

L'imperméabilité de la membrane est importante pour garantir que l'eau du bain d'immersion ne pénètre dans le mortier. Il a été constaté que sur une période de 24h, la masse de la membrane n'augmente que de 0.05%, ce qui montre que cette dernière n'absorbe que très peu d'eau. Dans le cas des liants ettringitiques, comme le temps de prise est court et que la structuration se produit sur une période de 24h, il n'est pas utile de mettre en rotation les échantillons.

Comparaison des méthodes de mesure des variations dimensionnelles

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par la méthode linéique avec ceux obtenus par la méthode volumétrique, l'hypothèse est faite que les déformations endogènes présentent un caractère isotrope. L'égalité suivante peut donc être écrite :

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta V}{3V}$$

Avec : $\frac{\Delta L}{L}$: Déformation linéique de l'échantillon.

$\frac{\Delta V}{V}$: Déformation volumique de l'échantillon.

Les résultats de la mesure de variation dimensionnelle endogène pour une composition (75CAC/25P) sont présentés sur la *Figure 2.15*.

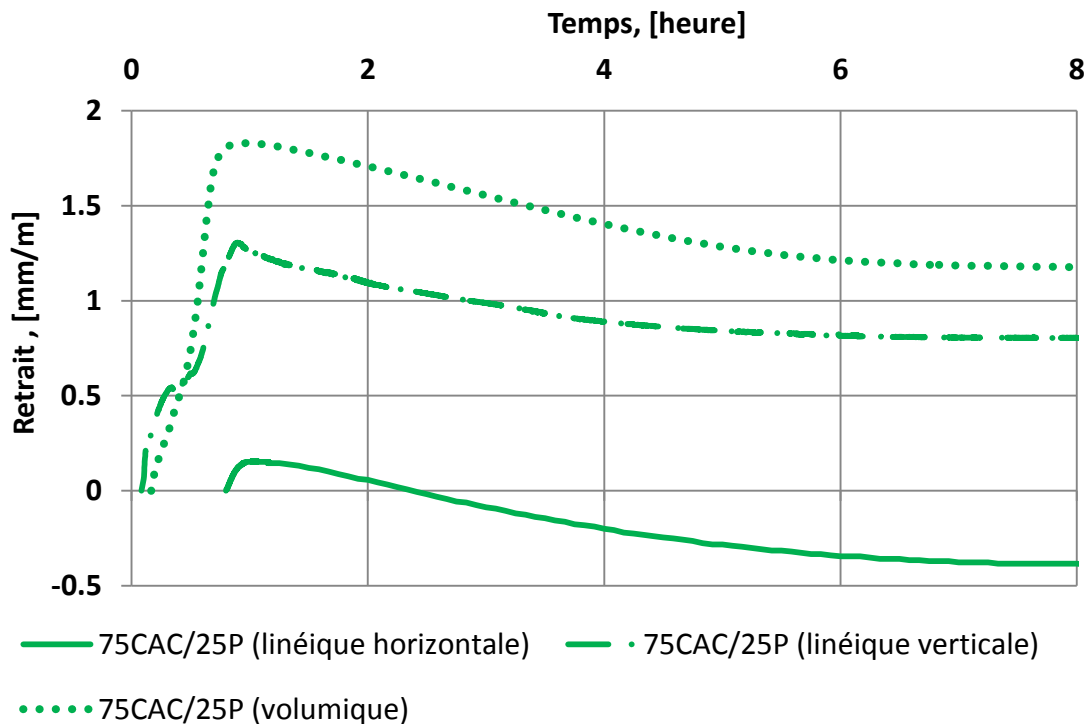


Figure 2.15. Comparaison des mesures de retrait endogène à partir du début d'enregistrement.

Les mesures linéiques sur barreau en position horizontale conduisent à fortement minimiser l'amplitude des déformations. Avec cette technique, la mesure des déformations est fortement influencée par le moment où les faces latérales sont enlevées, c'est-à-dire le début de prise identifié à l'aiguille Vicat. Une grande partie des déformations à jeune âge n'est donc pas mesurée. En comparant les déformations entre les différentes techniques sur la période correspondante à celle du barreau, quelques différences sont observables (*Figure 2.16*). A partir de la prise, les essais linéiques affichent une cinétique à très jeune âge plus marquée que celle obtenue par pesée hydrostatique. Néanmoins, le moment où on observe le gonflement des mortiers pour les 3 méthodes est identifié de manière similaire. Le but de

notre travail est de suivre l'évolution de variation dimensionnelle aussi tôt que possible. Par conséquent, nous devons choisir soit le retrait du cône, soit le retrait volumique.

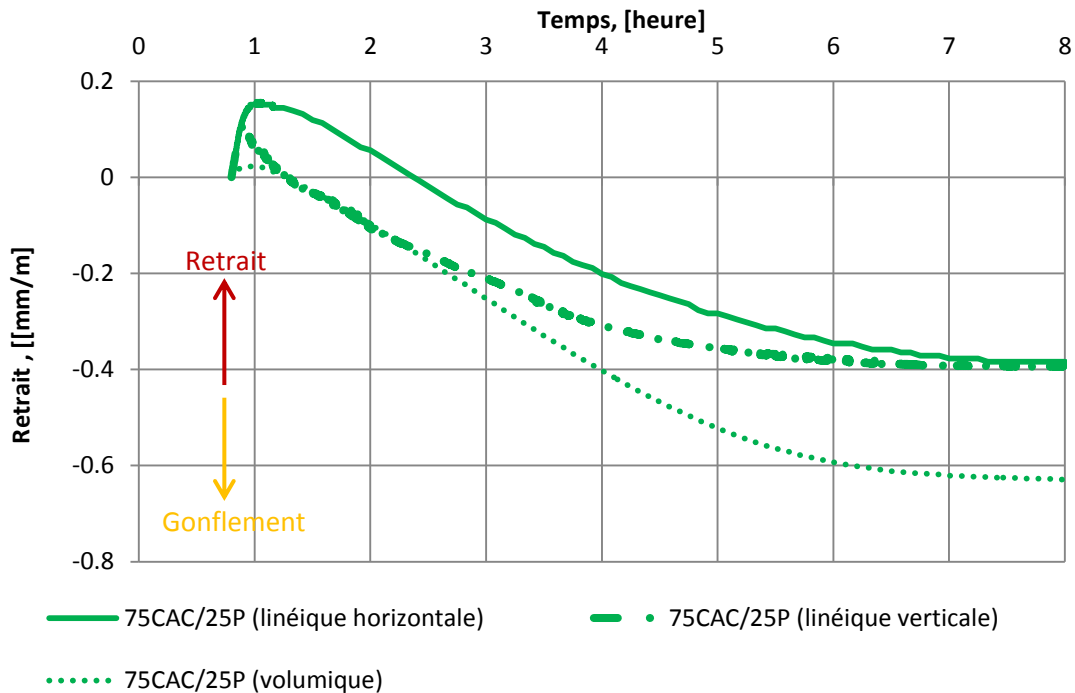


Figure 2.16. Comparaison des mesures de retrait endogène à partir de la prise.

Vu que les frottements pour l'essai au cône, qui peuvent être incriminés, tendent à minimiser les déformations par rapport à l'essai par la méthode volumique. De plus, la discontinuité observée sur la courbe peut être induite par un glissement entre le cône et l'échantillon. Cela rend l'évolution des courbes de variation dimensionnelle moins claire et entraîne une difficulté pour analyser les signaux dans le chapitre suivant.

Donc, dans la suite de ce travail, c'est la mesure par pesée hydrostatique qui est retenue en sachant qu'elle permet d'avoir une bonne reproductibilité et une lecture du comportement à jeune âge remarquable. Cet essai est adapté également au liant ettringitique du fait de la prise rapide, ce qui minimise les risques de ressuage.

c. Suivi de la structuration des mortiers

Il convient de noter que l'hydratation provoque également une augmentation progressive de la teneur en matières solides qui provoquent la prise. Tout ceci concerne le développement de réseau tridimensionnel de percolation des particules de ciment en raison de l'hydratation. Plusieurs approches pour décrire la nature et la formation d'hydrates pendant ce stade précoce ont été rapportées dans la littérature :

- La conductivité et les mesures de pH, généralement menées sur les systèmes dilués, permettent de décrire l'hydratation comme une dissolution et le processus de précipitation.

- Les techniques classiques telles que l'analyse thermique, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB) donnent des informations sur la nature chimique et la morphologie des hydrates.

- La méthode ultrasonore peut fournir une évaluation non destructive des caractéristiques mécaniques du liant mais ces caractéristiques mécaniques sont mesurées indirectement par la vitesse des ultrasons.

- La transition entre l'état liquide et solide des matériaux à base de ciment est mesurée à l'aide d'outils de pénétration Vicat mais les résultats obtenus ne donnent que des informations arbitraires.

- La méthode rhéométrie dynamique, qui est une mesure in-situ et non-destructive, peut nous aider à comprendre la structuration, la transition des matrices cimentaires à l'état liquide et à l'état solide. De nombreux chercheurs ont utilisé les principes de la rhéologie afin d'étudier la pâte de ciment ces dernières décennies (**Schultz et al. 1993, Struble et al. 1995, Struble et al. 2000, Ferraris et al. 2001, Nachbaur et al. 2001, Subramaniam et al. 2010**). Sur le liant ettringitique, il n'y a pas encore de recherche concernant l'évolution des modules de conservation ou de perte pour faire une référence. Par conséquent, la technique de la rhéologie dynamique pourrait être un concept potentiel pour identifier la formation de la microstructure des liants ettringitiques.

Dans notre travail, la méthode de détermination de la prise Vicat et la méthode de rhéométrie dynamique ont été utilisées pour caractériser la structuration des mortiers ettringitiques.

Aiguille Vicat

L'essai consiste à suivre l'évolution de la consistance d'une pâte normalisée ; l'appareil utilisé est l'appareil de Vicat équipé d'une aiguille de 1,13 mm de diamètre et un moule tronconique ($h=40$ mm, $d_1=70$ mm et $d_2=80$ mm) (*Figure 2.17*).

Quand sous l'effet d'une charge de 300 g l'aiguille s'arrête à une distance $d=4\text{ mm} \pm 1$ mm du fond du moule, on considère que la prise du matériau a commencé. Cet instant est appelé le « début de prise ». Le temps de « fin de prise » est atteint lorsque l'aiguille ne s'enfonce plus que de 0,5 mm.

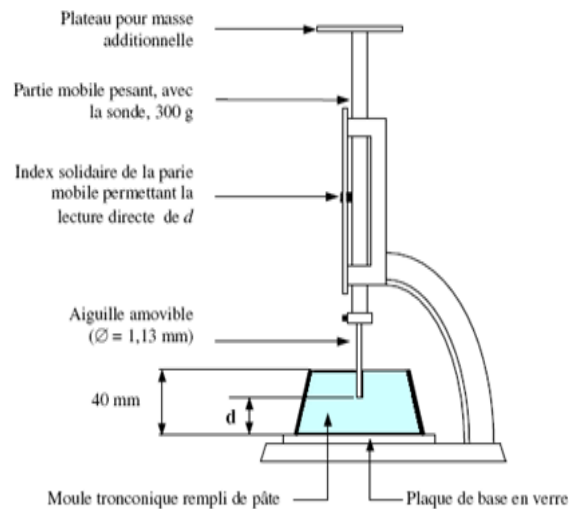


Figure 2.17. Appareil de l'enfoncement Vicat (Phoummavong 2014)

Essai de rhéologie en oscillation

Le principe de la rhéométrie en mode dynamique consiste à appliquer au matériau une déformation sinusoïdale de fréquence ω :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \cos(\omega t)$$

Dans le cas où la déformation appliquée appartient à la zone de viscoélasticité linéaire, la contrainte résultante est alors également sinusoïdale et déphasée d'un temps δ par rapport à la déformation :

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \cos(\omega t + \delta)$$

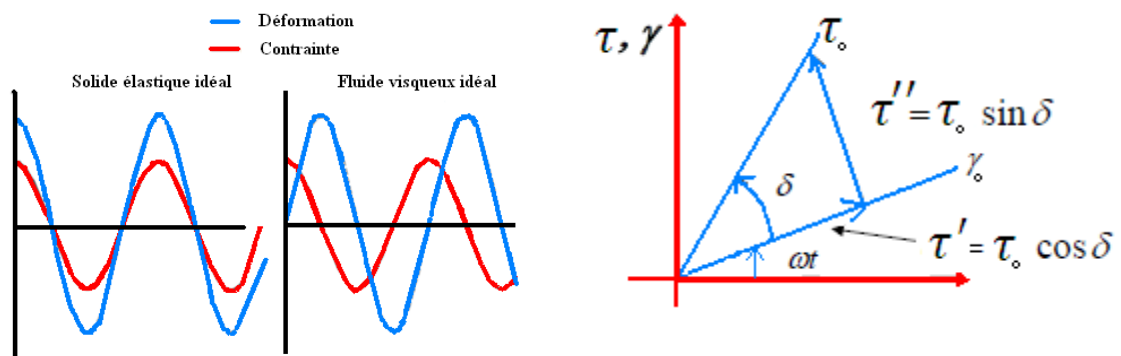


Figure 2.18. Essai d'oscillation sous déformation : mesure de la contrainte.

Ces modules peuvent aussi être utilisés pour définir le module complexe, G^* , par la relation :

$$G^* = G' + iG''$$

Rappelons que la contrainte oscillatoire d'un matériau viscoélastique est en opposition de phase avec celle de la déformation. Les modules de conservation et de perte peuvent alors s'écrire :

$$G' = G^* \cos \delta$$

$$G'' = G^* \sin \delta$$

Le rapport $G^* = \tau_o / \gamma_o$ où τ_o et γ_o représentent respectivement les amplitudes maximales de la contrainte et de la déformation. Ce rapport est appelé module de cisaillement ou de rigidité.

Le déphasage δ est donc relié à ces deux modules par la relation suivante :

$$\tan \delta = G'' / G'$$

Ce déphasage δ a une valeur qui varie entre 0^0 (pour un solide élastique parfait, donc pour $G'' = 0$) et 90^0 (pour un liquide visqueux, donc pour $G' = 0$). Il joue un rôle d'un indicateur du partage entre les propriétés élastiques et visqueuses. Si la valeur de δ est comprise entre 0^0 et 45^0 ($\tan \delta < 1$), l'échantillon a un comportement plus élastique que visqueux ; alors que c'est le contraire si la valeur de δ est comprise entre 45^0 et 90^0 ($\tan \delta > 1$).

Toutes les grandeurs rhéologiques dynamiques qui viennent d'être définies (déphasage δ , modules G^* , G' et G'') dépendent du matériau testé, de la fréquence ω et de la déformation appliquée.

Pour caractériser le comportement rhéologique de matériaux dont les propriétés évoluent dans le temps, l'essai de rhéologie en oscillation est adapté. Il s'agit d'évaluer la relation mécanique qui relie la contrainte et la déformation d'un milieu fluide. Le rhéomètre utilisé est un rhéomètre à contrainte imposée (Rhéomètre plan-plan MCR 301 Anton Paar) couplé à un logiciel (Rheoplus) qui permet de régler et mesurer la déformation appliquée sur le matériau. Ce rhéomètre peut donc travailler comme un rhéomètre à déformation imposée.

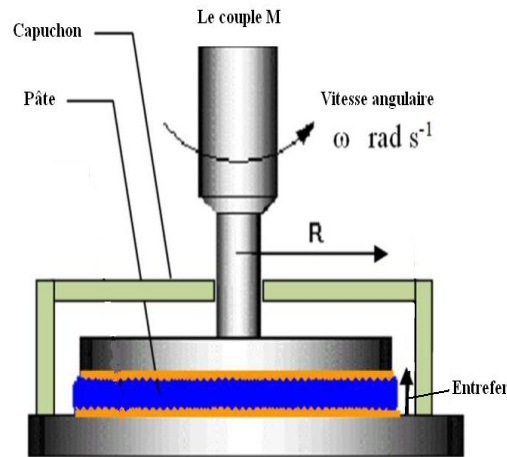


Figure 2.19. Géométrie plan-plan avec l’outil strié pour éviter le glissement et équipée d’une boîte autour pour diminuer l’évaporation (Jang 2009).

La géométrie MCR 301 est constituée de deux plans horizontaux espacés d’une distance appelée « entrefer » réglable par l’utilisateur (Figure 2.19). Cette géométrie est privilégiée pour des pâtes granulaires car l’entrefer qui est constant sur l’ensemble de l’outil plan-plan est ajustable. Un entrefer supérieur à la taille d’une particule peut donc être choisi (normalement l’entrefer choisi est 10 fois plus grand que la taille maximale des particules) (Couarraze et al. 1983, Mezger 2011), cela assure que le flux des particules ne présente pas de perturbations induites par des blocages entre les deux plans. Dans notre travail, l’entrefer choisi entre deux plateaux (plan-plan) est de 1,5mm.

Pour caractériser le comportement rhéologique d’un matériau, plusieurs paramètres de l’essai doivent être définis : la déformation critique γ_c et la fréquence de rotation f . Deux essais préalables nécessaires avant de réaliser un essai en oscillation en fonction du temps sont (Mezger 2011) :

Essai de balayage en déformation

Le balayage en déformation consiste à appliquer au matériau une déformation croissante à fréquence constante. Il permet de déterminer la valeur de la déformation critique γ_c et donc d’identifier la limite en déformation du domaine de viscoélasticité linéaire du matériau. Les modules élastiques G' et visqueux G'' sont indépendants de la déformation dans le domaine viscoélastique linéaire. Au-delà du domaine de viscoélasticité linéaire, la déformation devient supérieure à la déformation critique et la microstructure du matériau est rompue, ce qui est identifiée par une chute des modules. Le balayage en déformation

est donc une analyse préalable indispensable pour choisir une déformation suffisamment faible pour procéder à des balayages en temps sans déstructurer le matériau.

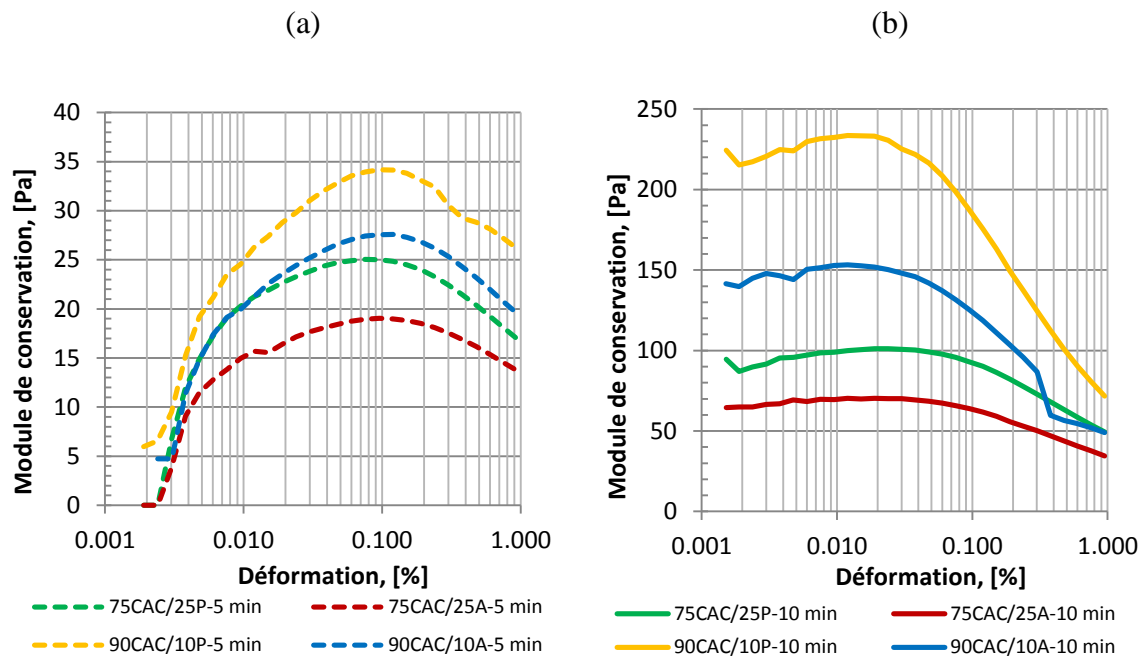


Figure 2.20. Evolution de module de conservation en fonction de la déformation à la fréquence $f=1\text{Hz}$

(a) 5 minutes après l'introduction de l'eau dans le malaxeur
 (b) 10 minutes après l'introduction de l'eau dans le malaxeur

Sur la Figure 2.20, le module de conservation G' évolue très vite avec le temps. Après 5 minutes de malaxage, on constate qu'il est difficile de déterminer la région viscoélastique linéaire. La valeur de la déformation critique où le module G' commence à diminuer est d'environ 0,1%. Cette valeur est trop importante pour suivre la structuration des mélanges en fonction du temps. Un deuxième balayage de la déformation est lancé 10 minutes après le malaxage. Dans ce cas, la Figure 2.20 (b) montre que le plateau du module de conservation G' est mieux établi. La déformation critique est d'environ 0,02%, donc la déformation de 0,01% (10^{-4}) est retenue pour suivre la structuration.

Essai de balayage en fréquence

L'essai de balayage en fréquence consiste à soumettre le matériau à des déformations d'amplitude constante et inférieure à la déformation critique tout en augmentant la fréquence. Il donne des informations sur la dynamique du réseau de particules (Nicoleau et al. 2003). Pour faire le suivi, le protocole est de faire un balayage de la fréquence après avoir établi la déformation critique. En fait, les études en fréquence ont permis de définir une zone de fréquence critique en dessous de laquelle les réactions dans la pâte de ciment

évoluent trop vite par rapport au temps de mesures. Cependant, au-dessus de cette valeur de fréquence, même si le régime linéaire est respecté, la structure des mélanges frais sera cassée.

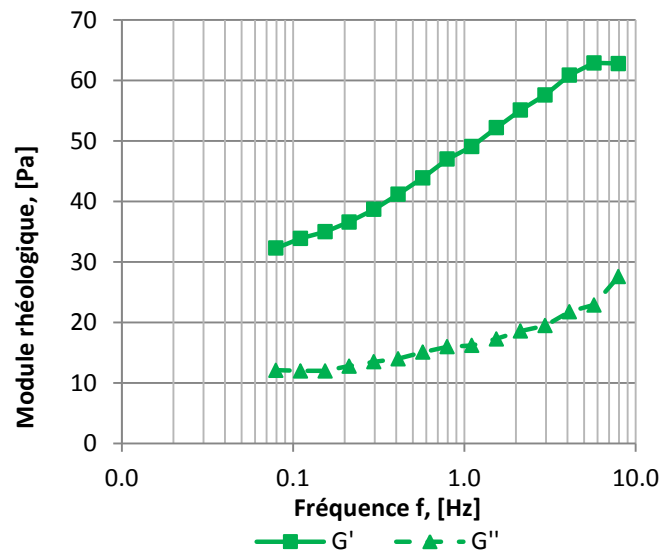


Figure 2. 21. Evolution du module de conservation et du module de perte en fonction de la fréquence f à la déformation de 0,01%.

Cependant, l'hydratation et la structuration des mélanges ettringitiques se produisent très rapidement. En conséquence, la zone de la fréquence pour le domaine de viscoélasticité linéaire n'a pas été observée clairement sur la Figure 2. 21. Donc, afin d'observer la structuration ayant lieu lors des premières minutes, la fréquence choisie dans la recherche est égale à 1 Hz comme celle du ciment portland.

Protocoles des essais

- Préparation de l'essai

Temps de malaxage : 3 minutes

- Temps requis pour couler la matrice sur l'outil du rhéomètre : 1 minute

- L'entrefer entre deux plateaux est choisi à 1,5 mm, ce qui est 10 fois supérieur au diamètre des grains les plus gros (qui sont des grains de silice dans le cas de notre étude).

- Configuration de l'essai

Pour assurer l'homogénéité de la matrice : une montée en vitesse de déformation de $0,1 \text{ s}^{-1}$ à 50 s^{-1} est appliquée pendant 30 (s), suivie d'une descente de 50 s^{-1} à $0,1 \text{ s}^{-1}$ pendant 30s.

- Les modules de conservation G' des 4 compositions ont été suivis par un balayage de la déformation allant de 2.10^{-5} (0,002%) à 1.10^{-4} (0,01 %) à la fréquence constante f de 1Hz (les résultats sont présentés sur la *Figure 2.20*).

Ensuite, les modules de conservation G' et de perte G'' sont mesurés en fonction de l'amplitude de déformation.

Les résultats de l'évolution des modules rhéologiques dynamiques (G' , G'') sont présentés sur la *Figure 2.22*.

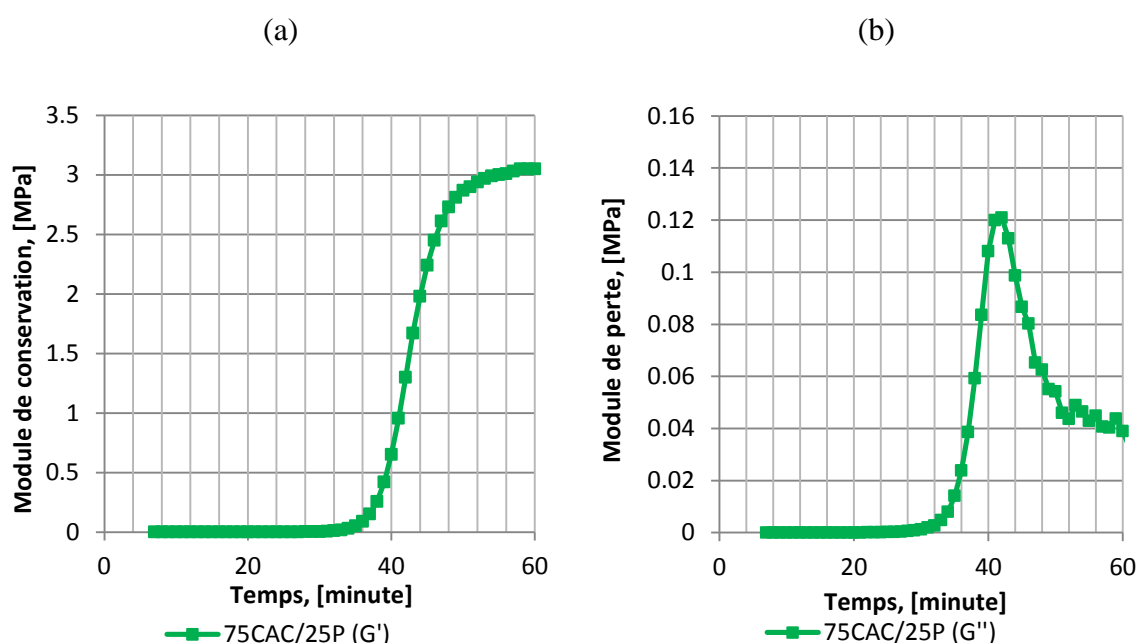


Figure 2.22. Les modules G' et G'' en fonction du temps.

d. Mesure des résistances en compression et en traction par flexion

L'essai consiste à mesurer les résistances en traction par flexion et en compression d'éprouvettes prismatiques de mortier durci de dimensions 4 cm x 4cm x 16 cm. Le protocole de l'essai est basé sur la norme (NF EN 1015-11). L'éprouvette est dans un premier temps testée en traction par flexion par la machine qui permet d'appliquer sur l'éprouvette en flexion des charges maximales de 10 kN avec une vitesse de mise en charge de $50 \text{ N/s} \pm 10 \text{ N/s}$. Après chaque essai de flexion, les deux morceaux obtenus sont testés en compression. La machine d'essais en compression permet d'appliquer des charges maximales de 250 kN avec une vitesse de mise en charge de $100 \text{ N/s} \pm 10 \text{ N/s}$.

Les essais mécaniques ont été réalisés aux échéances de temps indiquées dans le *Tableau 2.8*, avec un temps $t = 0$ correspondant au moment du coulage.

Tableau 2.8. Précision sur les échéances de temps de mesure des résistances mécaniques.

Age	1-24 heures	48 heures	3 jours	7 jours	14 jours	≥ 28 jours
Précision	± 5 min	± 15 min	± 30 min	± 2 h	± 2 h	± 8 h

Pour chaque échéance, une série de 3 éprouvettes a été cassée pour déterminer la résistance en traction. Cela correspond donc à 6 échantillons pour la résistance en compression. Seule la valeur moyenne des résistances est présentée dans ce travail.

2.4 Conclusions

Les techniques expérimentales utilisées dans ce travail sont de deux types : les méthodes d'analyse de la microstructure et les méthodes de caractérisation macroscopique.

Les méthodes de caractérisation microstructurale ont pour but d'étudier les mécanismes qui conduisent aux différences de propriétés macroscopiques observées lors du changement de nature des sulfates de calcium et du rapport ciment alumineux/sulfate de calcium. Les indicateurs d'évaluation seront les suivants :

- la mesure des déformations à jeune âge, en utilisant différentes techniques pour évaluer la structuration des mortiers,
- la mesure des résistances mécaniques,
- l'évaluation de la porosité et de la distribution poreuse,
- l'identification et le suivi des hydrates formés, en particulier l'ettringite et l'hydroxyde d'aluminium, à l'aide de la spectroscopie infrarouge (IR), de la diffraction des rayons X (DRX) et de l'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD-ATG),
- le suivi de la consommation et de l'épuisement des phases anhydres, notamment les aluminates de calcium au moyen de la DRX.

A long terme (jusqu'à 11 mois), les méthodes de caractérisation macroscopique permettront d'évaluer la stabilité du mortier ettringitique suivant les conditions de stockage et d'émettre des hypothèses de corrélation entre les propriétés macroscopiques et microscopiques.

CHAPITRE 3

COMPORTEMENT A JEUNE AGE DU MORTIER ETTRINGITIQUE

3.1 Structuration des mortiers ettringitiques à jeune âge

C'est difficile de définir clairement le terme "jeune âge", cette période peut être associée au rapide processus d'hydratation après le contact entre le liant avec de l'eau, et entraîne le développement de la microstructure dont les conséquences sont la structuration et le changement des propriétés macroscopiques. De manière générale, on considère que dans le cas des liants ettringitiques, la structuration se termine 24h après le malaxage. Mais cela dépend de la composition minérale (ou chimique) du liant, du rapport eau/liant, de la température et de la nature de l'adjuvantation...Le début de la structuration peut commencer au bout de quelques minutes à quelques heures et s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur. Dans le domaine des liants minéraux, le temps de prise est une des caractéristiques mécaniques fondamentales à très jeune âge car il conditionne les procédés de mise en œuvre (malaxage, transport, pompage, mise en forme, ...). Dans la norme du ciment, l'indicateur de temps de prise est fourni à l'aide du test à l'aiguille de Vicat. La simplicité de ce test est son principal avantage mais conduit également à un indicateur trop macroscopique de l'état d'avancement de la structuration des mélanges. Dans cette partie, la prise est étudiée à partir du suivi de l'évolution des paramètres physiques plus en lien avec l'hydratation du matériau tels que le retrait chimique, le dégagement de chaleur ou le comportement rhéologique dynamique (module de conservation G' et module de perte G''). Ces résultats expérimentaux sont discutés et comparés aux résultats classiques à l'aiguille de Vicat.

3.1.1 Suivi de la structuration à l'aide de l'aiguille de Vicat

En déterminant l'enfoncement de l'aiguille Vicat de la manière la plus continue possible, la prise est ainsi caractérisée. Les courbes de la *Figure 3.1* présentent le suivi de la prise pour les quatre mortiers ettringitiques étudiés.

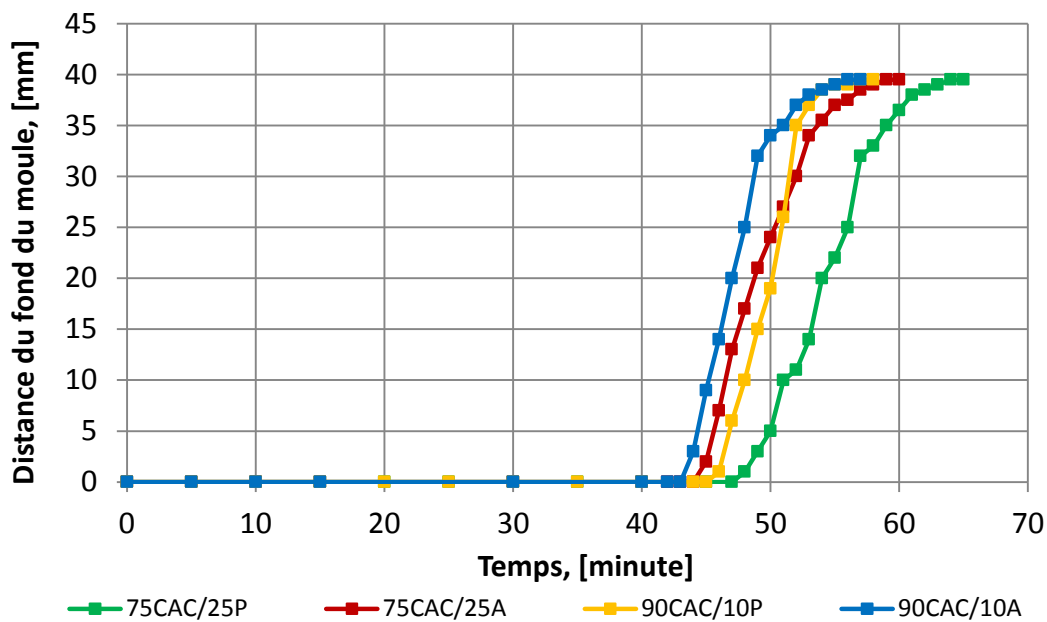


Figure 3.1 Enfoncement de l'aiguille Vicat en fonction du temps.

Le temps de prise des mortiers ettringitiques adjuvantés est court, cela signifie que l'hydratation et la structuration des mortiers se produisent suffisamment vite pour permettre de démouler moins de 2h après le malaxage. Des différences de cinétiques de prise sont identifiables en fonction de la nature du sulfate de calcium et de ses dosages ; les compositions à base d'anhydrite naturelle semblent durcir plus vite que celles à base de plâtre α quel que soit le dosage en sulfate de calcium. On constate aussi que quelle que soit la nature du sulfate de calcium, lorsqu'on augmente son dosage, le temps de prise est augmenté.

3.1.2 Suivi par la rhéométrie en mode dynamique

Les modules de conservation G' et de perte G'' des 4 compositions ont été suivis en imposant une déformation de cisaillement de 0,01 % à une fréquence constante $f=1\text{Hz}$. Le résultat en termes de cinétiques de ces modules rhéologiques dynamiques (G' , G'') est présenté sur la *Figure 3.2.a*.

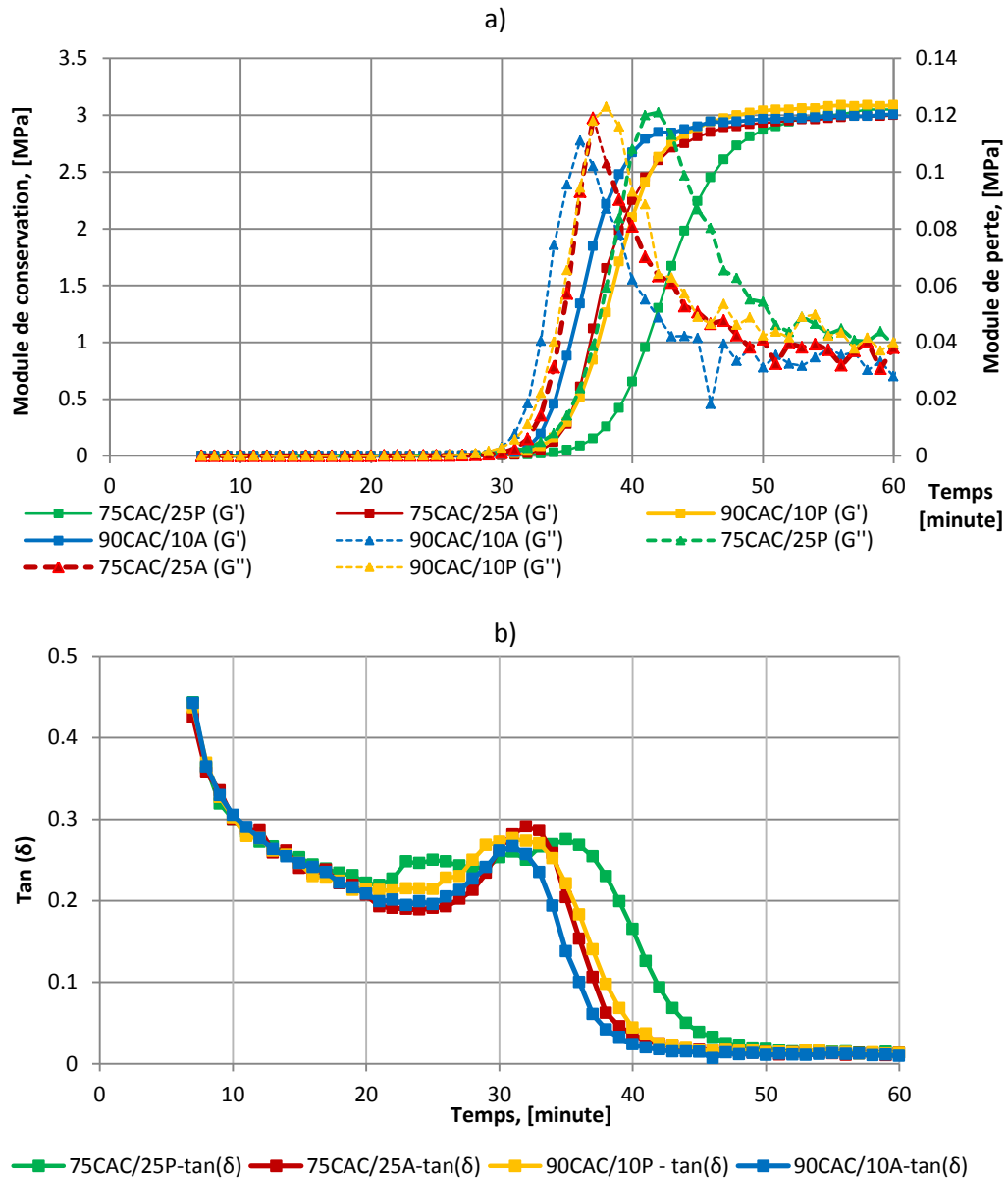


Figure 3.2 Grandeurs rhéologiques en fonction du temps.

a) Modules rhéologiques G' et G''

b) $Tan(\delta) = G''/G'$

L'évolution des modules rhéologiques des différentes compositions en fonction du temps est similaire aux résultats obtenus avec l'aiguille de Vicat. Les compositions à base d'anhydrite évoluent plus vite que les compositions contenant le plâtre α . Par ailleurs, l'indicateur rhéologique décèle une information (30 mn) plus tôt qu'à l'aiguille de Vicat (42 mn), soit un décalage de 10 mn.

Les modules de conservation G' , qui présentent la structuration du mortier, commencent à augmenter rapidement après 30 minutes de malaxage, puis ils n'augmentent

plus avec le temps (plateau de G' d'environ 3 MPa). Alors que le module de perte G'' , au début, augmente comme le module G' jusqu'à une valeur critique, puis il commence à descendre. Le pic du module de perte G'' indique la consommation maximale d'énergie, et par conséquent, le maximum de l'énergie de déformation perdue. Cette valeur maximale de G'' est intéressante pour définir le passage de l'état liquide à l'état solide, nous allons en discuter dans la partie suivante.

Sur la Figure 3.2.b, le pic de la courbe $\tan\delta=G''/G'$ indique le maximum du rapport G''/G' , et donc la valeur maximum de l'énergie perdue et l'énergie stockée lors de la déformation. On constate que ce pic de $\tan\delta$ correspond au moment où se produit une forte augmentation de l'évolution du module de perte G'' et du module de conservation G' à environ 30 mn. Donc, on peut considérer ce pic de $\tan\delta$ comme le signal initial lié à la structuration.

3.1.3 Suivi par des indicateurs de la cinétique d'hydratation

3.1.3.1 Retrait chimique

L'objectif de l'essai du retrait chimique est de quantifier la contraction chimique associée aux réactions d'hydratation. La courbe moyenne obtenue à partir de deux essais de retrait chimique pour chaque mélange ettringitique est indiquée sur la Figure 3.3.

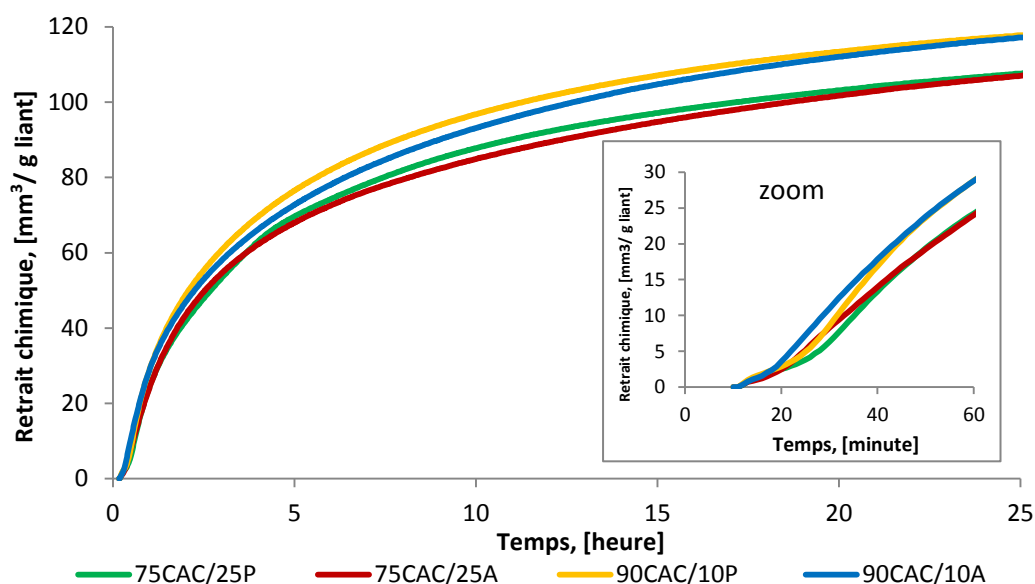


Figure 3.3: Influence de la nature et du dosage du sulfate de calcium sur le retrait chimique jusqu'à 24h (début des mesures à 10 minutes).

On constate sur la *Figure 3.3* que la contraction chimique débute immédiatement dès le début des mesures et son amplitude augmente fortement dans les premières heures lors de la formation des hydrates jusqu'aux âges plus avancés.

- Effet du rapport CAC/C $\bar{S}H_x$.

D'après la *Figure 3.3*, pendant les premières 24 heures, pour la même nature du sulfate de calcium, les différents rapports CAC/C $\bar{S}H_x$ ont beaucoup d'influence sur le retrait chimique : plus la quantité de C $\bar{S}H_x$ dans le mortier est faible, plus le retrait chimique augmente. Ce phénomène concerne l'hydratation du ciment alumineux prédominant dans les compositions 90CAC/10C $\bar{S}H_x$. La réaction d'hydratation se produit plus vite et plus fort par rapport aux compositions 75CAC/25C $\bar{S}H_x$, et favorise le retrait chimique. Le retrait est de l'ordre de 106 mm³/g pour les compositions 75CAC/25C $\bar{S}H_x$, 116 mm³/g liant pour les compositions 90CAC/10C $\bar{S}H_x$ à 24h.

- Effet de la nature du sulfate de calcium.

Concernant la nature du sulfate de calcium, pendant les premières 24 heures, on constate que : avec le même rapport CAC/C $\bar{S}H_x$ le retrait chimique des compositions contenant le plâtre α est également légèrement moins important que pour celles avec l'anhydrite. Cependant, la différence des valeurs de retrait ne sont pas grandes, jusqu'à 24h on ne voit plus de différence.

A partir des résultats obtenus, la vitesse de retrait chimique a été calculée et présentée sur la *Figure 3.4*.

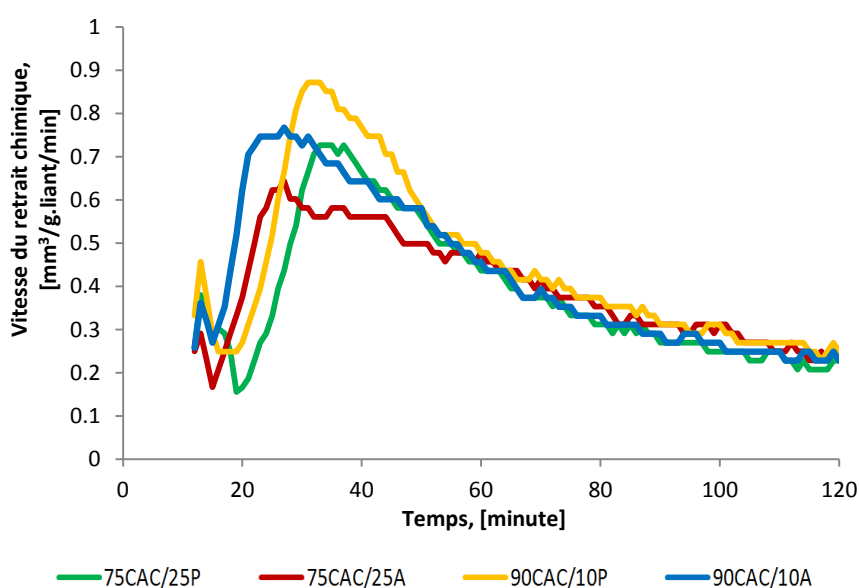


Figure 3.4 Vitesse du retrait chimique en fonction du temps.

L'évolution des courbes dans la *Figure 3.4* nous montre que l'amplitude de la vitesse des réactions des compositions contenant le plâtre α est plus importante que celles à base d'anhydrite. Cette amplitude est la plus importante pour la composition 90CAC/10P ($v^{90CAC/10P} = 0,872 \text{ mm}^3/\text{g liant}/\text{min}$), alors que la composition 75CAC/25A ($v^{75CAC/25A} = 0,685 \text{ mm}^3/\text{g liant}/\text{min}$) présente la vitesse la moins élevée par rapport aux autres compositions ($v^{90CAC/10A} = 0,809 \text{ mm}^3/\text{g liant}/\text{min}$ et $v^{75CAC/25P} = 0,747 \text{ mm}^3/\text{g liant}/\text{min}$). On constate également que les compositions contenant l'anhydrite réagit plus vite que les compositions contenant le plâtre : elles commencent à augmenter 15 minutes après le malaxage par rapport 20 minutes pour des compositions contenant le plâtre α . Après 60 minutes, on ne remarque plus de différence sur la vitesse de 4 compositions à cause des barres d'erreur.

3.1.3.2 Calorimétrie isotherme

La calorimétrie isotherme permet de mesurer l'évolution du flux de chaleur induit par l'hydratation du liant. La chaleur d'hydratation cumulée des 4 compositions est représentée sur la *Figure 3.5*.

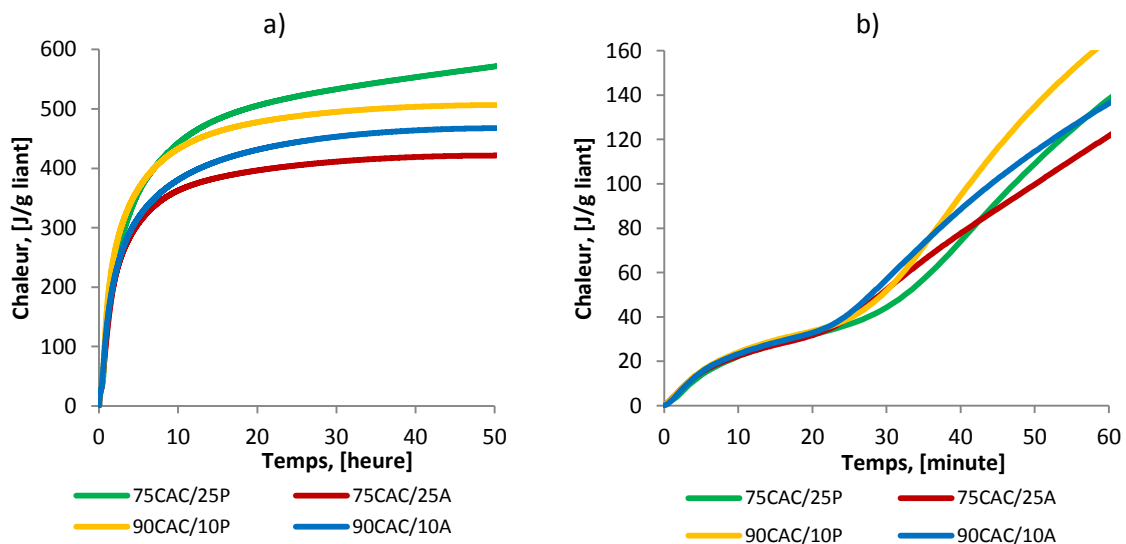


Figure 3.5 Chaleur cumulée de 4 compositions.

a) Jusqu'à 50h.

b) Zoom jusqu'à 1h (60 minutes).

Pendant la première heure, l'évolution de flux de la chaleur cumulée est dominée par des compositions ayant le plus de CAC. Par contre, à long terme, on remarque clairement que la chaleur cumulée est plus importante pour les compositions avec plâtre α .

En effet, plus la quantité de plâtre α est élevée, plus la réaction entre le CAC et le sulfate de calcium est rapide et donc plus le dégagement de chaleur est important. Au contraire, la chaleur accumulée est moins importante en fonction du dosage de l'anhydrite. La chaleur cumulée dépend de la composition dans l'ordre suivant :

$$75\text{CAC}/25\text{P} > 90\text{CAC}/10\text{P} > 90\text{CAC}/10\text{A} > 75\text{CAC}/25\text{A}.$$

La Figure 3.6 présente respectivement la vitesse du dégagement de la chaleur d'hydratation des 4 compositions. Selon la nature du sulfate de calcium et le rapport $\text{CAC}/\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_x$, une différence entre les mélanges ettringitiques est observée.

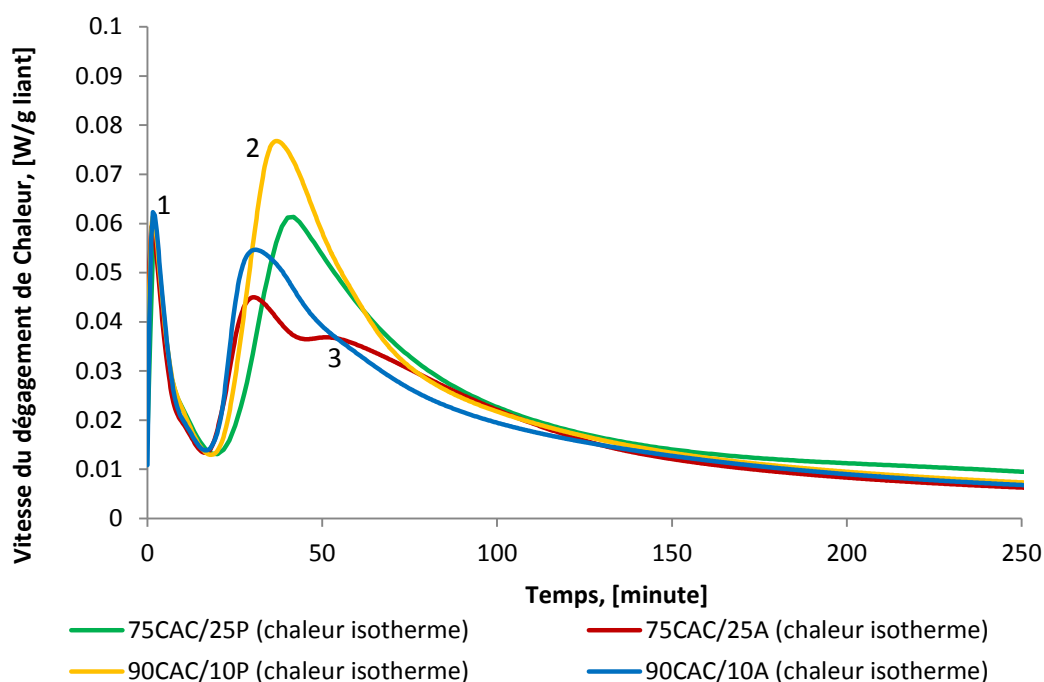


Figure 3.6 Chaleur d'hydratation des 4 compositions.

Les mélanges avec le plâtre α ont 2 pics exothermiques, alors que les mélanges avec l'anhydrite naturelle (ce n'est pas clair avec la composition 90CAC/10A) possèdent un troisième petit pic 55 minutes après le malaxage.

Le premier pic présente la dissolution du CAC et du sulfate de calcium. Les réactions sont exothermiques et de courte durée (1). Après la courte période d'induction qui représente un faible dégagement de chaleur ($< 0,015$ W/g), l'hydratation des mortiers s'accélère. Le maximum du flux de chaleur dépend de la composition selon l'ordre suivant :

$$90\text{CAC}/10\text{P} > 75\text{CAC}/25\text{P} > 90\text{CAC}/10\text{A} > 75\text{CAC}/25\text{A}.$$

Le deuxième pic (2) correspond à la formation d'ettringite. On constate qu'avec la même nature du sulfate de calcium, l'intensité du flux de chaleur augmente lorsqu'on

augmente le dosage du CAC grâce à la vitesse rapide de réaction du CAC avec l'eau. Ce résultat est en accord avec les résultats précédents, et corrélé avec la littérature (**Evju et al. 2005, Le Saout et al. 2014, Martin et al. 2014**). De plus, la dissolution du plâtre est plus rapide que celle de l'anhydrite. Donc, la réaction de formation de l'ettringite se produit plus rapidement et dégage plus de la chaleur.

Le troisième pic (3) dans les compositions contenant l'anhydrite, surtout la composition 75CAC/25A, peut-être dû à la formation de la solution solide de l'AFm-OH et le monosulfoaluminate de calcium ($C_3A.C\bar{S}.H_{12}$) (**Kouji Onishi et al. 2010**).

Pour conclure, quel que soit le rapport CAC/C $\bar{S}H_x$, la montée de la chaleur dégagée des compositions contenant l'anhydrite se produit plus tôt que celle avec le plâtre α . Par contre, la hauteur des pics de la chaleur et la chaleur cumulée des compositions avec le plâtre α sont plus importantes. De plus, quel que soit la nature du sulfate de calcium, la hauteur des pic du dégagement de la chaleur des compositions 90CAC/10C $\bar{S}H_x$ est plus marquée.

La *Figure 3.7* montre la variation de la température mesurée à l'aide d'un thermocouple plongé dans un tube de verre rempli avec de l'huile au cœur de nos échantillons. La température a été mesurée en même temps que le retrait du cône présenté dans le chapitre 2 dès le malaxage et jusqu'à stabilisation de la variation dimensionnelle du mortier (environ 8 heures après le malaxage).

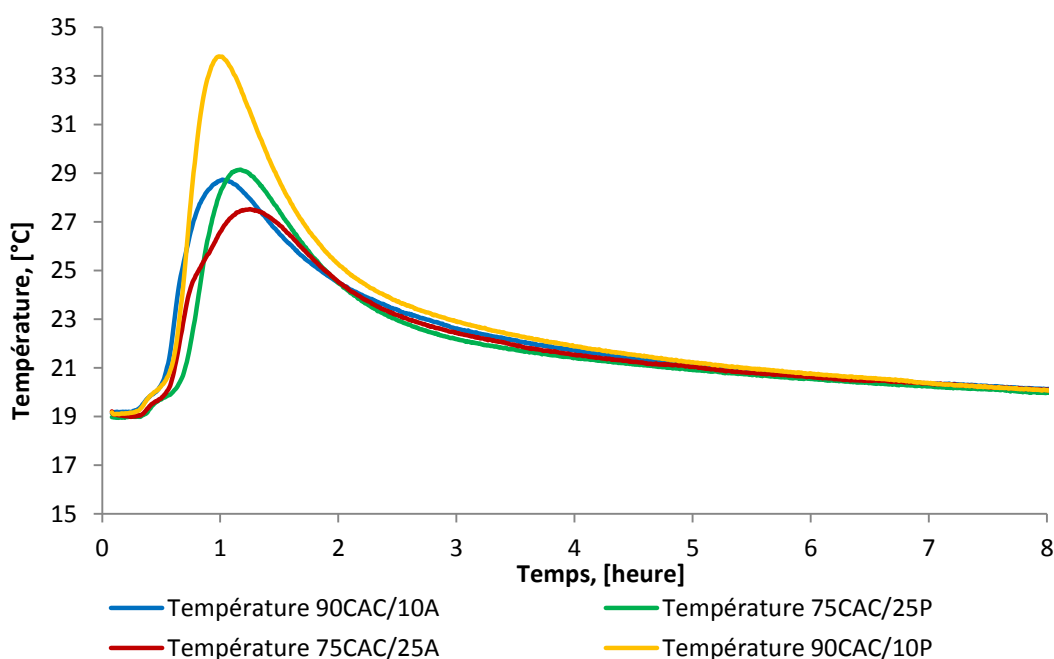


Figure 3.7 Evolution de la température de 4 compositions au cœur de l'échantillon.

On remarque que le maximum de la température mesuré correspond au maximum du flux de chaleur détecté par la calorimétrie isotherme. La température des compositions 90CAC/10C \bar{S} H_x augmente plus vite celle des compositions 75CAC/25C \bar{S} H_x grâce à la quantité de CAC plus importante. De plus, les compositions avec le plâtre α dégagent plus de chaleur par rapport aux compositions contenant l'anhydrite qui se dissout moins vite que le plâtre α . La température de la composition 75CAC/25A atteint environ 27,5⁰C, et a une cinétique de montée en température plus lente que les autres compositions. Au contraire, la température de la composition 90CAC/10P augmente le plus vite, elle est d'environ 34⁰C, alors que les compositions 90CAC/10A et 75CAC/25P sont à environ 29⁰C 1 heure après le malaxage.

3.1.3.3 Analyse croisée des indicateurs de la cinétique d'hydratation

En termes de cinétique d'hydratation, on remarque que le résultat du dégagement de chaleur isotherme s'accorde avec le résultat de la vitesse du retrait chimique mesuré. La *Figure 3.8* nous montre l'évolution de la chaleur isotherme en fonction du retrait chimique.

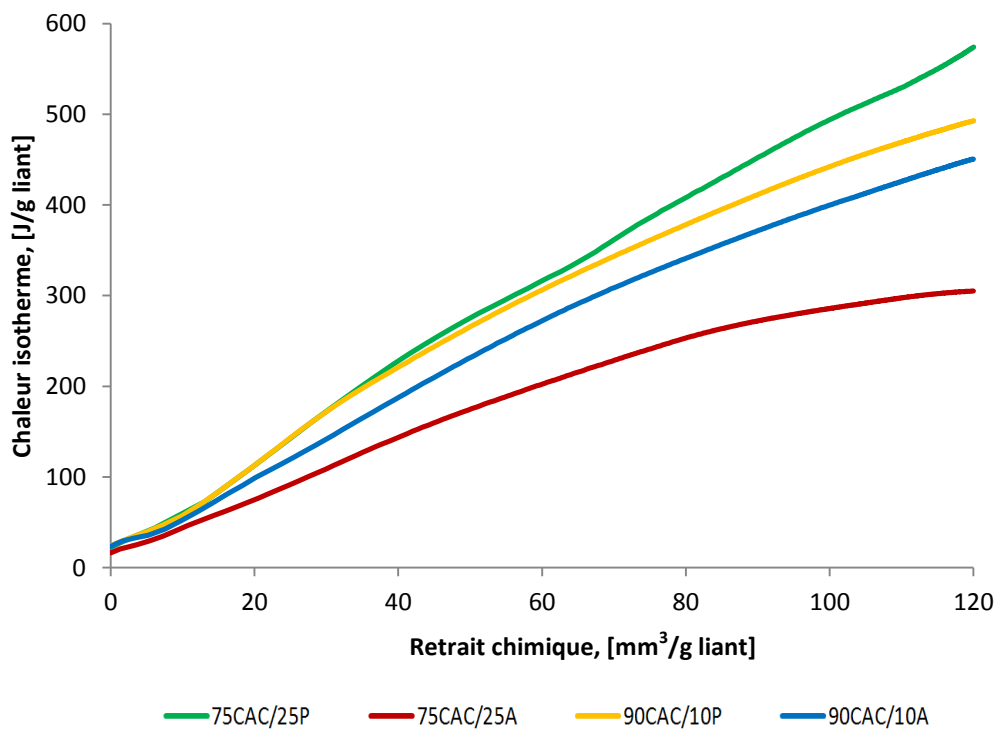


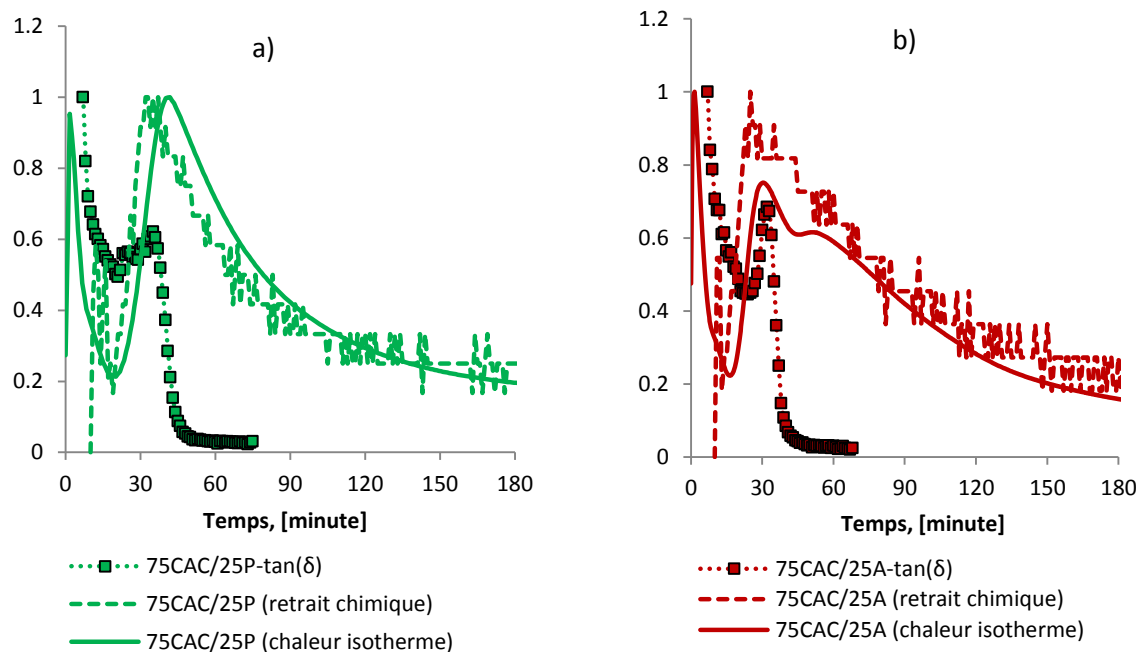
Figure 3.8 Evolution de la chaleur isotherme en fonction du retrait chimique.

La relation entre le retrait chimique et le dégagement de chaleur isotherme dans notre condition expérimentale n'est pas vraiment linéaire, mais elle nous donne des informations très intéressantes :

- En cas de l'utilisation du plâtre comme source de sulfate de calcium, à même valeur du retrait chimique, la chaleur isotherme dépend principalement du rapport plâtre/CAC. Plus ce rapport augmente, plus de la chaleur se dégage.
- En cas de l'utilisation d'anhydrite naturelle, la chaleur isotherme dépend de la quantité de CAC dans la composition.

La Figure 3.9 présente l'évolution des résultats normalisés de la vitesse du retrait chimique, du dégagement de la chaleur isotherme et du $\tan\delta$ des mortiers ettringitiques. En effet, ces résultats normalisés ont été calculés par le rapport de la valeur à l'instant t sur la valeur maximale de chaque paramètre de la composition correspondante :

$$[G'(t), G''(t), \tan \delta(t)]^{normalisé} = f\left[\frac{G'(t)}{G'_{max}}, \frac{G''(t)}{G''_{max}}, \frac{\tan \delta(t)}{\tan \delta_{max}}\right]_{chaque\ composition}$$



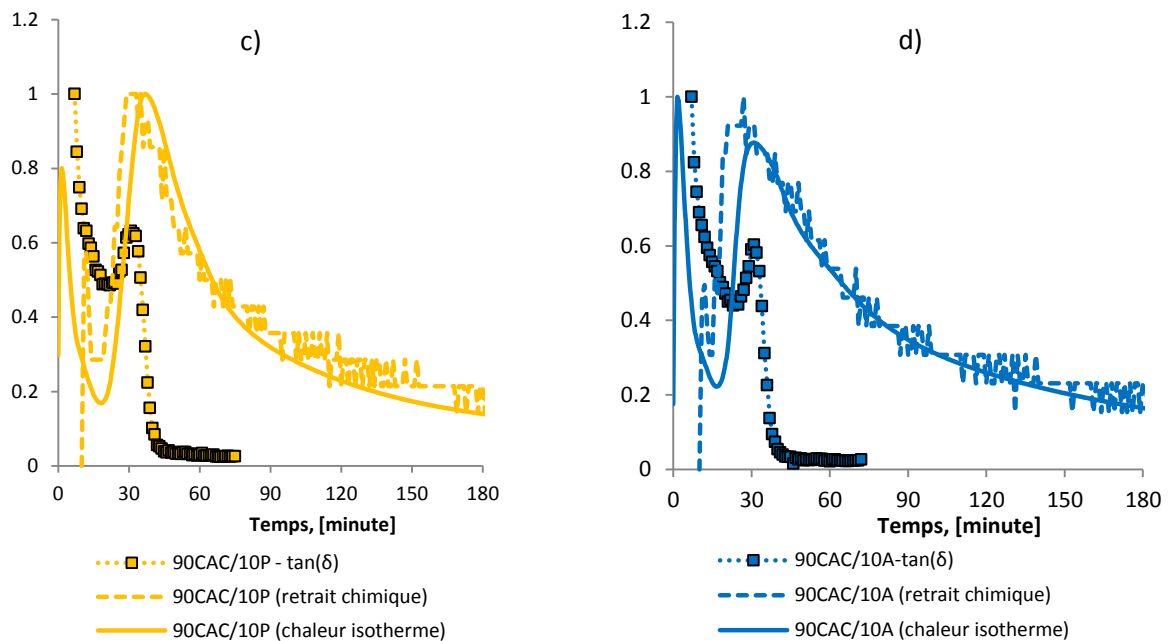


Figure 3.9 Evolution de la chaleur isotherme, de la vitesse du retrait chimique et du $\tan \delta$ normalisés pour les 4 mortiers ettringitiques.

a) 75CAC/25P b) 75CAC/25A
 c) 90CAC/10P d) 90CAC/10A

Il semble que les trois indicateurs dans les 4 compositions ont la même cinétique malgré un petit décalage de temps dû à la différence de condition expérimentale des essais : la cinétique de l'hydratation par la vitesse du retrait chimique se produit plus vite que celle du dégagement de la chaleur isotherme ou du $\tan \delta$ par le rhéomètre. Cela concerne peut-être la quantité de mortier : on a utilisé environ 45g de mortiers pour la mesure du retrait chimique contre 10g dans la méthode de calorimétrie isotherme ou dans la mesure de rhéométrie.

C'est déjà bien connu que le dégagement de chaleur isothermique a été largement utilisé pour étudier la cinétique d'hydratation. D'un point de vue chimique, on constate que le moment où la chaleur isotherme commence à augmenter correspond bien à une augmentation de la vitesse du retrait chimique, c'est-à-dire que c'est à ce moment-là que les hydrates tels que l'ettringite, l' AH_3 ... se forment à grande vitesse puis le mortier commence à se structurer. A travers les courbes de la Figure 3.9 on peut dire que le retrait chimique et la vitesse du retrait chimique reflètent également le processus de l'hydratation du mortier ettringitique : ils donnent globalement la même information sur la cinétique de l'hydratation des 4 compositions, c'est-à-dire les compositions contenant l'anhydrite réagissent plus vite que les compositions avec le plâtre α .

Concernant l'évolution du $\tan\delta$, on constate qu'avant 20 minutes, le mortier reste toujours à l'état liquide. La cohésion entre les particules n'est pas encore importante, l'énergie dissipée à cause des frottements entre particules est toujours faible. En fonction du temps et du degré d'hydratation, la cohésion et le renforcement de la structure par des hydrates ont évolué, donc la viscosité des matrices augmente et entraîne une énergie dissipée qui devient de plus en plus importante et atteint un maximum. Ensuite elle se met à décroître après 30 min quand le mortier devient plus élastique. On peut en déduire que le $\tan\delta$ nous fournit également la cinétique de l'hydratation dans le mortier.

3.2 Retrait volumique endogène

Le retrait volumique endogène à différents rapports $CAC/C\bar{S}H_x$ et à différentes natures de sulfate de calcium est présenté dans cette partie. Les *Figure 3.10*, *Figure 3.11* présentent l'évolution du retrait volumique de quatre compositions pour deux rapports $CAC/C\bar{S}H_x$: $75CAC/25C\bar{S}H_x$ et $90CAC/10C\bar{S}H_x$.

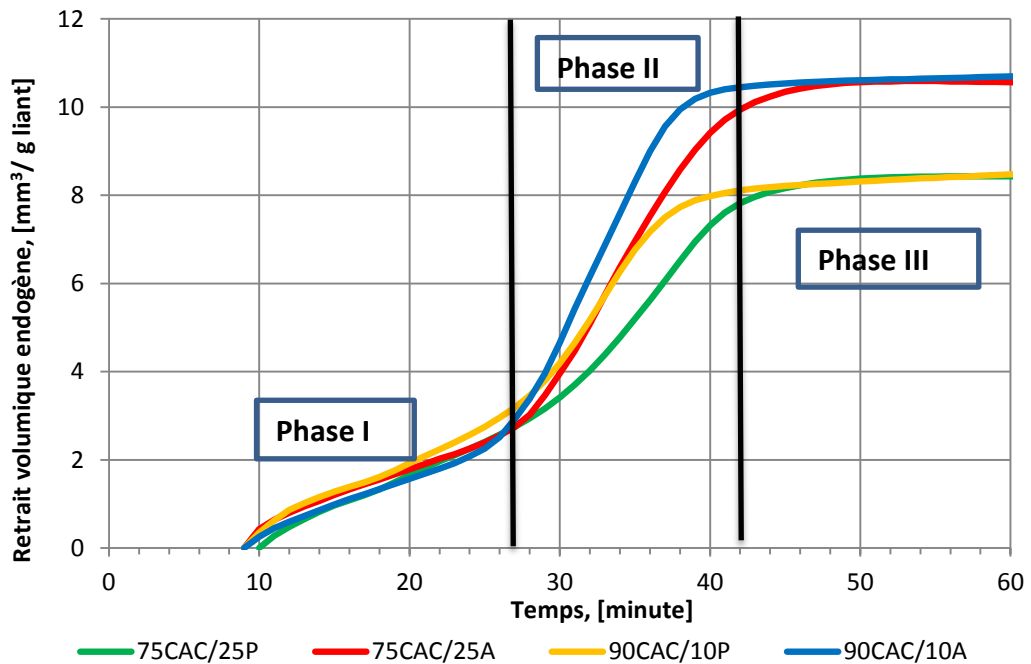


Figure 3.10 Evolution du retrait endogène volumique jusqu'à la fin de prise.

On constate que l'évolution de la déformation endogène volumique se manifeste en trois phases :

* La première phase est liée au retrait chimique, donc à l'état liquide du mélange, qui commence à se développer dès les premiers instants qui suivent le malaxage.

* La deuxième phase est caractérisée par une cinétique d'évolution plus rapide liée au processus du changement de l'état liquide à l'état solide.

* La troisième phase correspond à la structuration et à la solidification du squelette. Dans cette phase, on constate qu'il y a deux étapes : au début c'est le gonflement des 4 compositions jusqu'à 6h après le malaxage, et ensuite c'est l'étape de la stabilité.

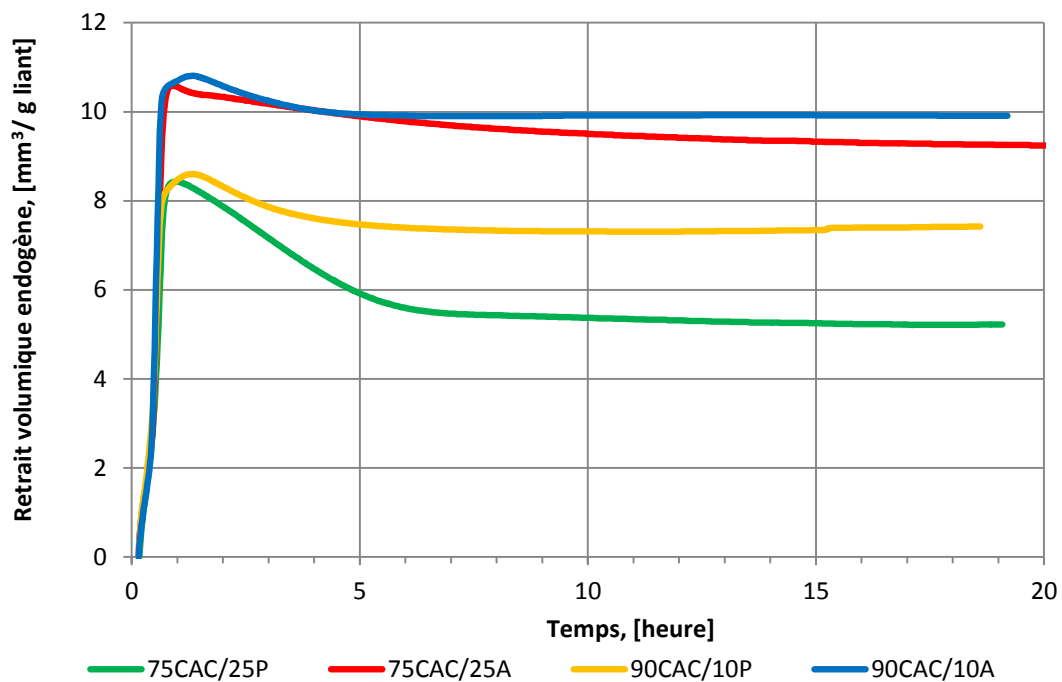


Figure 3.11 Evolution du retrait volumique endogène jusqu'à 20h.

On remarque que la déformation de retrait endogène des compositions avec l'anhydrite est plus importante que celle des compositions contenant le plâtre α . Ce constat est en accord avec les résultats obtenus pour les mesures linéiques (qui sont présentées en annexe A.I). Quelle que soit la nature du sulfates de calcium, le gonflement de la composition 75CAC/25C \bar{S} H $_x$ est toujours plus élevé par rapport aux compositions 90CAC/10C \bar{S} H $_x$ grâce à la quantité d'ettringite formée qui est plus importante. On voit qu'après la phase II, deux compositions 75CAC/25C \bar{S} H $_x$ commencent à gonfler rapidement surtout la composition 75CAC/P, alors que les compositions 90CAC/10C \bar{S} H $_x$ se rétractent jusqu'à 1,3h après le malaxage puis le gonflement a lieu.

3.3 Caractéristique de la prise des mortiers ettringitiques

3.3.1 Introduction

La structuration qui se réfère à l'évolution de la rigidité dans la matrice cimentaire à l'état frais est un processus très important. Avant la prise, les pâtes cimentaires sont encore plastiques et se comportent comme un fluide ; après la prise, elles sont rigides et se comportent comme un solide. Ce passage de l'état fluide à l'état solide est progressif. Le début de prise marque la fin de la période durant laquelle la pâte fraîche peut être mélangée et coulée dans le moule et la fin de prise marque le début du développement de la résistance. La méthode standard pour mesurer ces temps de prise est la pénétration de l'aiguille de Vicat. Les critères de pénétration "Vicat" sont tout à fait arbitraires et n'ont aucune signification fondamentale sur les processus chimiques et la microstructure liés à la prise (Struble et al. 1995). Néanmoins, le temps de prise doit être déterminé, car il indique des changements importants dans le comportement du mortier ou du béton et a des effets majeurs sur le planning des opérations telles que la finition, l'entretien, la réparation ...

Dans cette partie, l'objectif est d'étudier le changement de l'état liquide à l'état solide des liants ettringitiques car ce changement d'état est considéré comme un indicateur reflétant les changements de la microstructure. La solidification des mortiers à base de liant ettringitique peut être identifiée en utilisant une variété de techniques comme pour le ciment portland. Chacune des techniques étudiées indique que la solidification se produit après une période de temps similaire et contribue à une compréhension plus détaillée de la transition "liquide→solide".

Pour identifier le changement de l'état liquide à l'état solide, les techniques microscopiques et macroscopiques sont couplées.

3.3.2 Couplage de retrait chimique et retrait endogène volumique

La réduction de volume total qui se produit lorsque le liant et l'eau réagissent est décrite comme le retrait chimique. La réduction du volume externe en condition endogène et isotherme est décrite comme le retrait endogène. Un procédé proposé pour identifier la transition liquide - solide est l'écart entre le retrait chimique et le retrait endogène. Une illustration de cette approche est donnée dans la *Figure 3.12*.

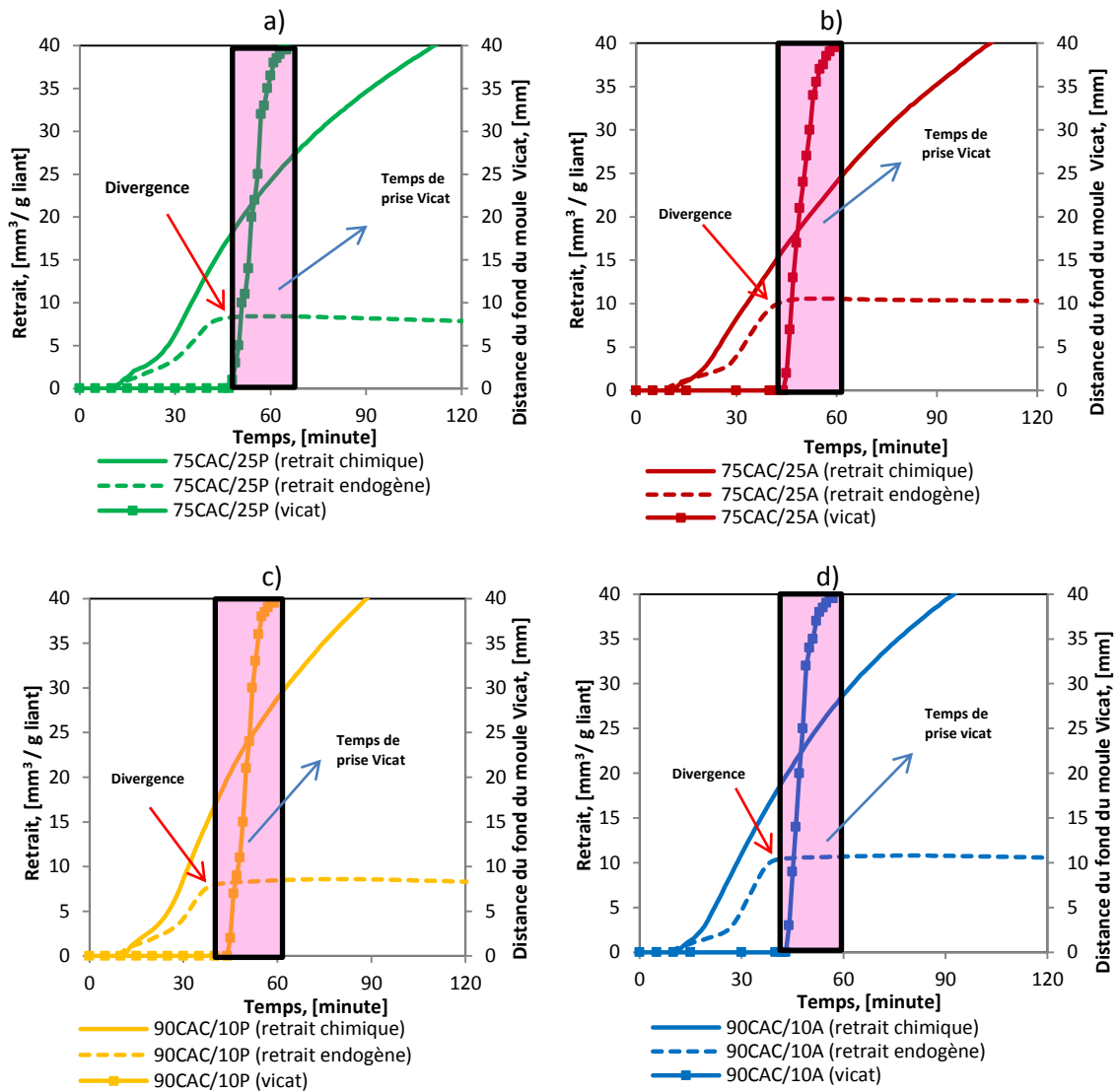


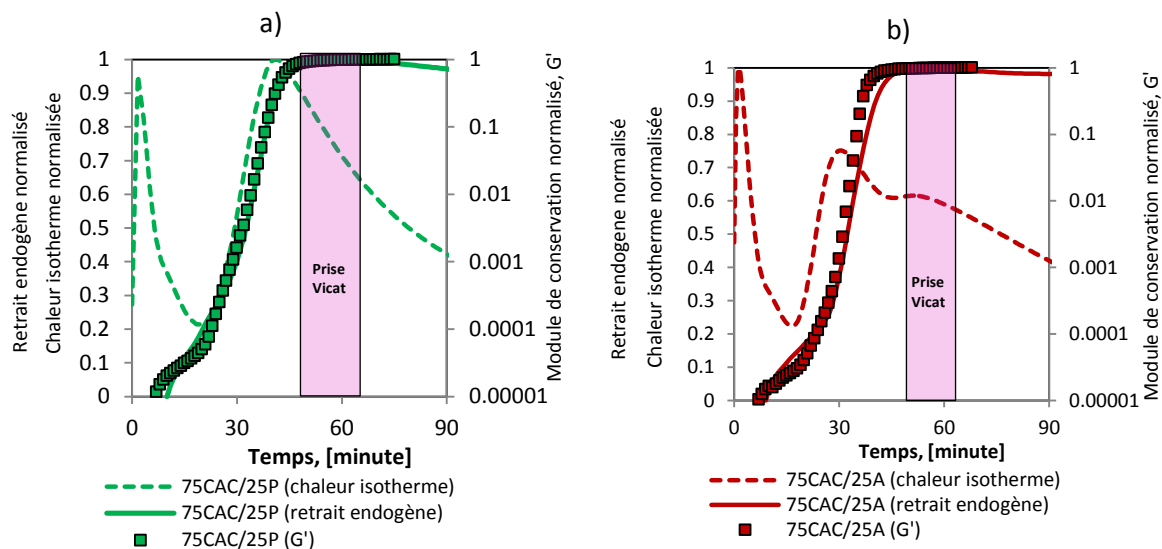
Figure 3.12 Comparaison entre cinétique de retrait chimique, retrait endogène et temps de prise
 a – Composition 75CAC/25P b - Composition 75CAC/25A
 c - Composition 90CAC/10P d - Composition 90CAC/10A

Les deux types de retrait (endogène et chimique) sont comparés pour les quatre compositions sur la Figure 3.12. Contrairement au retrait chimique qui augmente continuellement avec le temps, les courbes de retrait endogène présentent des discontinuités nettes qui séparent deux phases distinctes : une phase de montée qui s'étend depuis le gâchage jusqu'au moment du début de prise Vicat et une phase de plateau de retrait. Avant la prise, le retrait chimique et le retrait endogène sont proches l'un de l'autre du fait que le mortier n'est pas encore suffisamment rigide pour s'opposer à la variation de volume dictée par les réactions d'hydratation. Après, on voit très clairement une divergence entre les deux courbes : le retrait endogène est beaucoup plus faible que le retrait chimique pour les quatre compositions.

À très jeune âge, tandis que le mortier est encore fluide, il est incapable de supporter les contraintes entraînées par le retrait. Il s'effondre donc sur lui-même et empêche la formation des pores internes. En conséquence, les retraits chimiques et les retraits autogènes sont proches les uns les autres. Par contre, comme il y a l'agent entraîneur d'air dans la composition, et même si les mortiers sont déjà vibrés pour ôter au maximum des bulles d'air, il en reste toujours, donc, avec le retrait chimique, l'eau pénètre facilement dans le mortier. Cela entraîne les valeurs du retrait chimique toujours plus importantes par rapport à celles du retrait endogène à très jeune âge. Lorsque les hydrates et une structure solide du système se développent, les mortiers sont capables de résister à des contraintes, et la réduction du volume total (retrait chimique) commence à dépasser la réduction du volume extérieur (retrait endogène) en raison de la formation de vides gazeux dans le système. A partir de ce moment, le retrait endogène commence à se stabiliser, et le point du début du plateau de la courbe du retrait endogène coïncide avec la divergence des deux types de retrait et coïncide également avec le début de la prise des mortiers déterminé par l'aiguille Vicat.

3.3.3 Couplage de rhéométrie avec le retrait endogène volumique, la chaleur isotherme et l'enfoncement Vicat

Une autre technique qui peut être utilisée pour étudier le comportement au jeune âge est le test rhéologique en oscillatoire. Les paramètres de cette méthode sont le module de conservation (G'), le module de perte (G'') et $\tan \delta = G''/G'$, et sont reliés avec la mesure du temps de prise Vicat et avec la variation dimensionnelle.



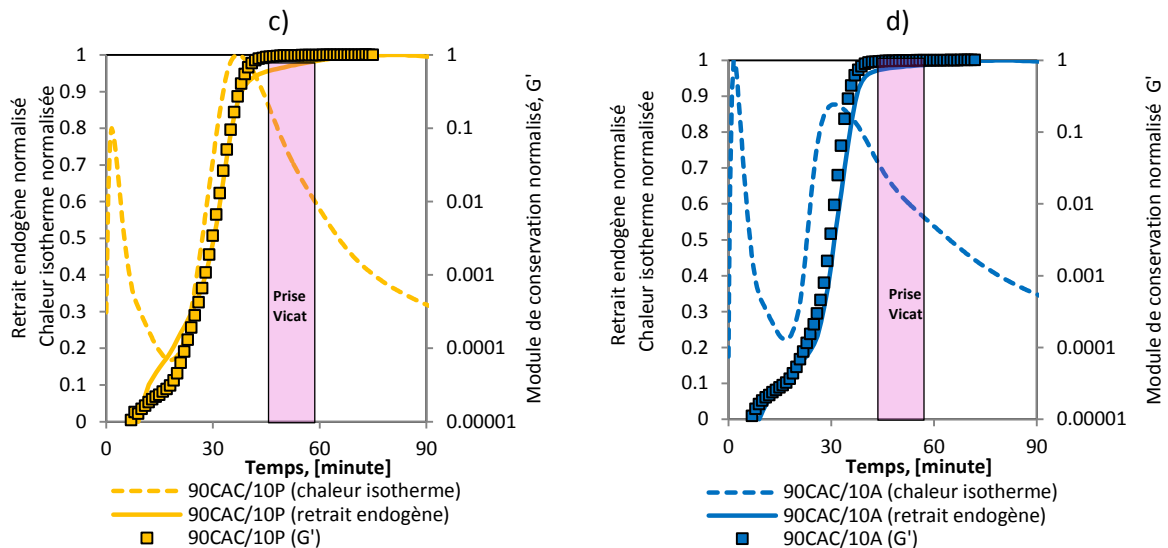


Figure 3.13 . Comparaison de l'évolution du module G' avec le temps de prise, la chaleur isotherme et le retrait endogène

- a) Composition 75CAC /25P b) Composition 75CAC/25A
 c) Composition 90CAC/10P d) Composition 90CAC/10A

La Figure 3.13 montre l'évolution du module de conservation G' normalisé (en échelle logarithmique pour observer plus clairement dès le début de l'essai), le dégagement de la chaleur isotherme normalisé et le retrait endogène normalisé avec le temps de prise Vicat des 4 compositions. On constate que le développement du module de conservation est mieux associé aux petites échelles des changements de microstructure identifiés par rhéologie en oscillatoire qui correspondent aux états d'hydratation identifiés par le dégagement de chaleur plutôt que la réponse Vicat : le module G' augmente de la même façon que le dégagement de chaleur et le retrait endogène. Ce moment correspond à la fin de la période dormante dans l'hydratation de la matrice, alors que le taux d'hydratation du liant commence à augmenter. Cette observation est cohérente avec l'augmentation de l'hydratation qui se traduit par la diminution des distances interparticulaires et le renforcement des liaisons interparticulaires, ce qui augmente le module G' mesuré avant que la matrice ait durci. Les évolutions du module G' et de l'enfoncement du Vicat sont cohérentes : les compositions avec l'anhydrite évoluent plus vite que celles avec plâtre α , et le temps de prise est retardé en fonction de l'augmentation du rapport \overline{CSH}_x/CAC . Par contre, l'évolution des modules G' se développe plus vite, 10 minutes par rapport à l'évolution de l'enfoncement du Vicat. Ce phénomène peut être expliqué par la différence de quantité de mortier mesuré, avec l'appareil Vicat on utilise environ 330g de mortier, alors que on n'a besoin que d'environ 10g pour le rhéomètre, c'est pourquoi la structuration lors de l'essai rhéologique évolue plus vite que lors de l'essai Vicat. Par

ailleurs, au niveau de la précision, l'essai Vicat est incapable de détecter le développement de la contrainte encore petite, mais il commence à détecter un changement de structuration lorsque la résistance au cisaillement du mortier devient plus importante, à ce moment cette valeur est déjà supérieure aux valeurs mesurées en utilisant la méthode rhéologique.

On remarque qu'il est difficile de préciser exactement le moment où se produit le changement de l'état liquide à l'état solide par le module de conservation. On va donc utiliser le couplage de l'évolution du retrait endogène et le module de perte G'' avec $\tan \delta$ de 4 compositions en fonction du temps. La *Figure 3.14* présente l'évolution du couplage de module G'' , $\tan \delta$, le retrait endogène et le temps de prise mesuré par l'appareil Vicat.

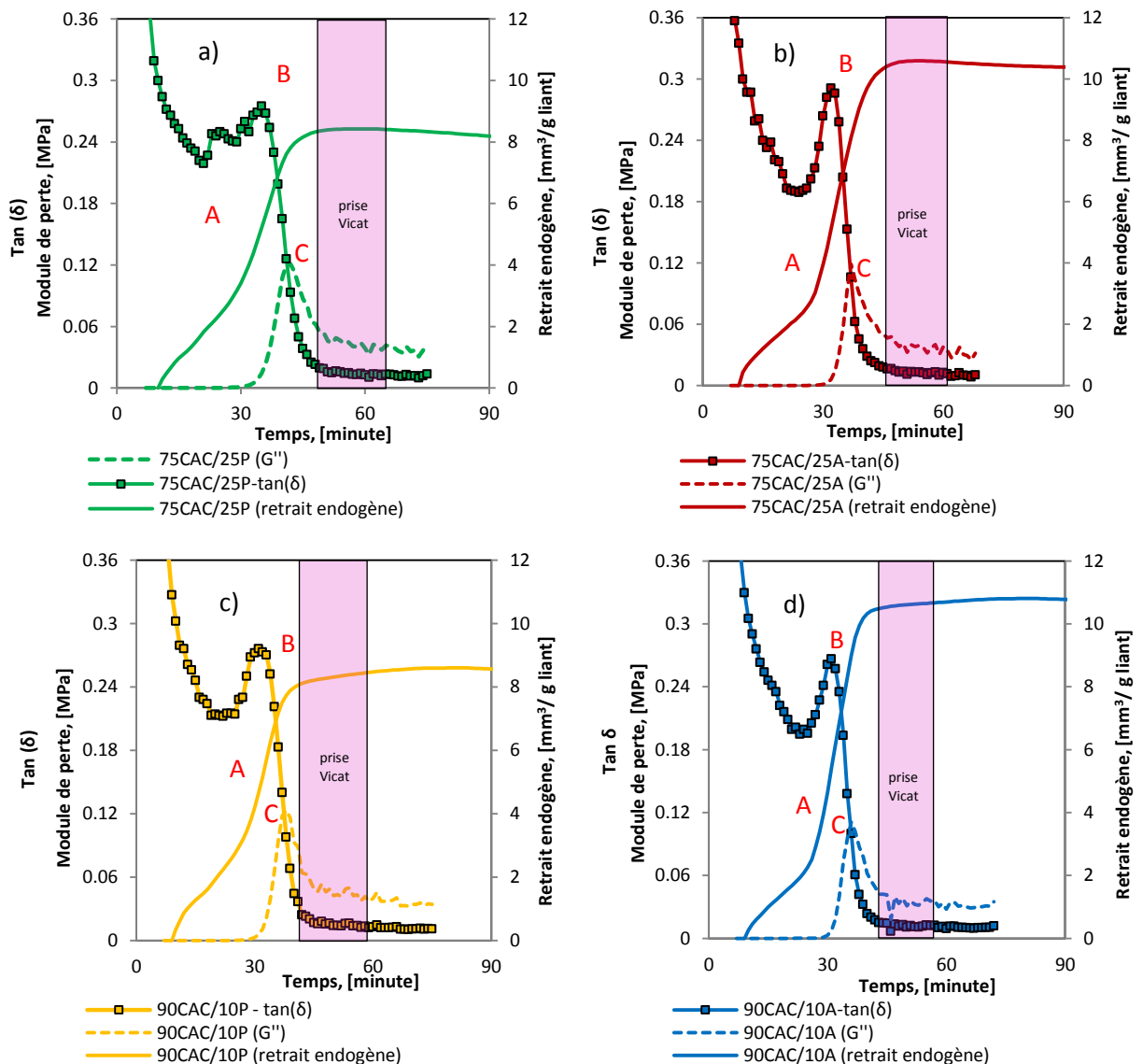


Figure 3.14 Evolution de module de perte G'' , $\tan(\delta)$ et le retrait endogène avec le temps de prise mesuré par l'appareil Vicat.

- a) Composition 75CAC/25P b) Composition 75CAC/25A
c) Composition 90CAC/10P d) Composition 90CAC/10A

On remarque que les courbes du retrait endogène avec les courbes du module G'' et de $\tan\delta$ sont très cohérentes les unes avec les autres pour les 4 compositions : on constate que le début de phase II du retrait endogène sur la Figure 3.10 correspond au point A de la courbe de $\tan\delta$, la région A-B comme analysée dans la partie précédente montre également le moment où la réaction des phases anhydres commence à augmenter et entraîne le retrait endogène. Cela a été prouvé par la Figure 3.15 qui montre que l'évolution de la vitesse de déformation endogène et le $\tan\delta$ se produisent simultanément en fonction du temps ainsi qu'en fonction du retrait chimique.

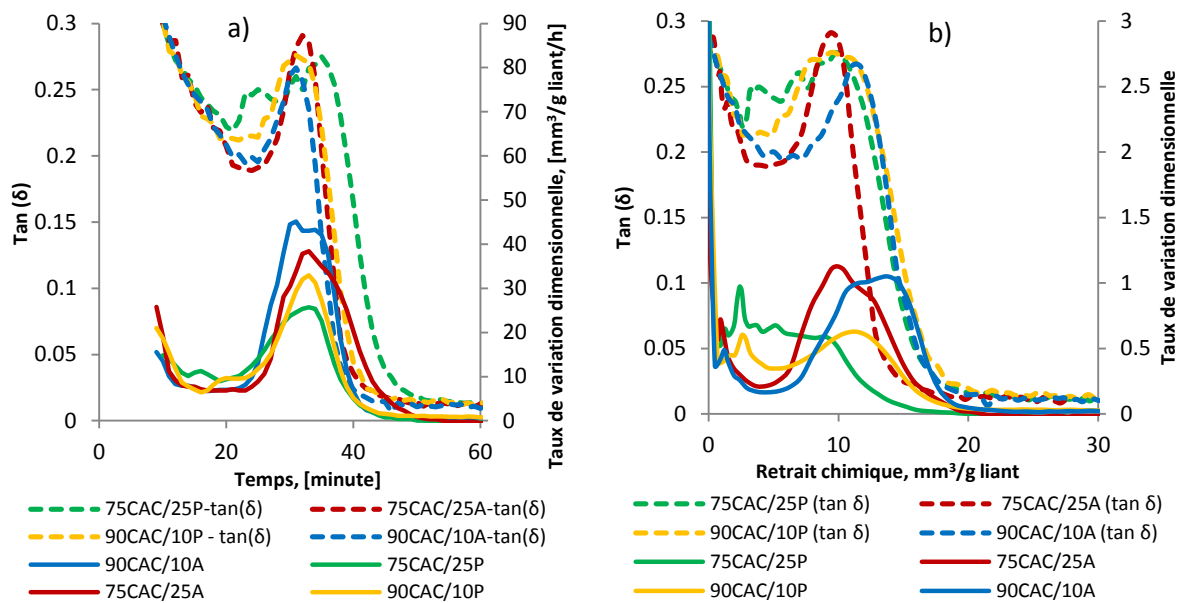


Figure 3.15 Vitesse de la déformation endogène volumique et $\tan(\delta)$
a) En fonction du temps
b) En fonction du retrait chimique

Avant 30 minutes, le mortier est encore à l'état fluide et n'est pas encore suffisamment rigide pour s'opposer au retrait entraîné par les réactions d'hydratation. Au-delà du pic de $\tan\delta$ qui correspond au moment de 30 minutes (ou du retrait chimique qui atteint 10 mm³/g liant), la vitesse de la déformation commence à diminuer. Comme déjà vu dans la partie précédente, le pic de $\tan\delta$ correspond au moment où les modules rhéologiques (G' , G'') augmentent. La viscosité des mortiers augmente, donc les mortiers commencent à avoir la force pour contrer le retrait, c'est pour cela que la vitesse du retrait commence à diminuer après le point B.

Concernant le module de perte G'' , il commence à monter jusqu'au pic qui correspond au début de phase III du retrait endogène. L'évolution de G'' entre la phase II et la phase III présente la structuration rapide des matrices par le fait que le module G' augmente et est toujours plus important que le module G'' . Par contre, le mortier reste encore visqueux, il ne change pas encore d'état (solide) car l'énergie dissipée à cause des frottements des agglomérats est toujours en hausse. Ce n'est que lorsque la taille des agglomérats devient plus grande (dès le début de la phase III), ce qui entraîne la hausse de rigidité du mortier en fonction du temps et alors c'est à partir de ce moment que le mortier commence à passer à l'état solide.

Il faut retenir le fait que dans l'essai rhéologique en mode dynamique, lorsqu'on exerce une déformation sinusoïdale sur le matériau, l'énergie élastique emmagasinée et restituée au cours d'une période est proportionnelle à G' , alors que l'énergie dissipée par frottement visqueux au cours d'un même cycle est proportionnelle à G'' . L'augmentation du module G'' identifiée par rhéologie correspond tout d'abord à la création d'un réseau solide dans le matériau. Le développement de ce réseau correspond à l'augmentation de la fraction du volume spécifique des solides percolés dans le système qui entraîne l'augmentation de la viscosité des mortiers. Donc, l'énergie perdue par l'échantillon au cours du processus de cisaillement croît au cours du temps. Au fur et à mesure, les hydrates formés augmentent de plus en plus, le réseau de percolation dans les mortiers est capable de résister à une contrainte appliquée. Le développement d'un réseau solide provoque l'augmentation brutale des modules G' , G'' et correspond à une accélération de l'hydratation identifiée par retrait chimique, le dégagement de la chaleur isotherme ou le retrait endogène volumique. Les mortiers changent progressivement de l'état liquide à l'état solide, donc l'énergie dissipée à cause des frottements des particules commence à diminuer, c'est-à-dire que le module G'' décroît quand il y a le changement "liquide → solide". On peut donc utiliser la valeur maximale du module G'' (le point C) pour caractériser le changement de l'état liquide à l'état solide du matériau (le début de prise).

En résumé, il y a plusieurs méthodes disponibles pour suivre l'évolution de la prise des matériaux cimentaires. Mais la méthode de l'enfoncement Vicat est toujours plus utilisée, malgré son manque de sensibilité et le peu d'exactitude durant le processus de la structuration, surtout après le malaxage jusqu'au moment avant le début de prise. Nous

avons étudié l'évolution du retrait (chimique et endogène) et des propriétés rhéologiques jusqu'à la prise. Les méthodes proposées permettent de détecter de manière précise et continue les évolutions de la structuration des mortiers ettringitiques dès le malaxage à l'aide de grandeurs mécaniques. En effet :

- Durant l'hydratation, on observe un pic de $\tan\delta$ qui correspond à une augmentation simultanée du module de conservation G' qui traduit le durcissement du mortier et du module de perte G'' en fonction du temps.

- Du côté du module de perte G'' , il augmente au début et puis décroît à un temps précis : le moment où l'on observe un changement de l'état "liquide-solide". Ce changement de régime se traduit d'un point de vue rhéologique par une forte augmentation du module de conservation et une chute de la courbe du module de perte.

- Enfin, tous les indicateurs (temps de prise Vicat, modules rhéologique, vitesse du retrait chimique et du dégagement de la chaleur isotherme) montrent que la structuration des compositions à base de l'anhydrite ou des compositions 90CAC/10C \bar{S} H $_x$ ont lieu plus vite. En effet, (Rodger et al. 1984, Damidot et al. 1996, Damidot et al. 1997) ont prouvé qu'à 20°C et en présence de l'adjuvant qui accélère la vitesse de nucléation de l'AH $_3$, c'est la nucléation de l'AH $_3$ qui peut contrôler la durée de la période d'induction. On va étudier l'évolution de l'AH $_3$ formé dans la partie suivante pour reconfirmer cette hypothèse.

3.4 Evolution de la résistance.

Dans la partie précédente, on constate que la prise des mortiers se produit très vite, donc la connaissance de l'évolution de la propriété mécanique à jeune âge est indispensable. Par conséquent, la résistance a été déterminée à plusieurs échéances à partir de 2h jusqu'à 24h après le malaxage.

La Figure 3.16 présente l'évolution de la résistance en compression et de la résistance en traction pour les 4 compositions.

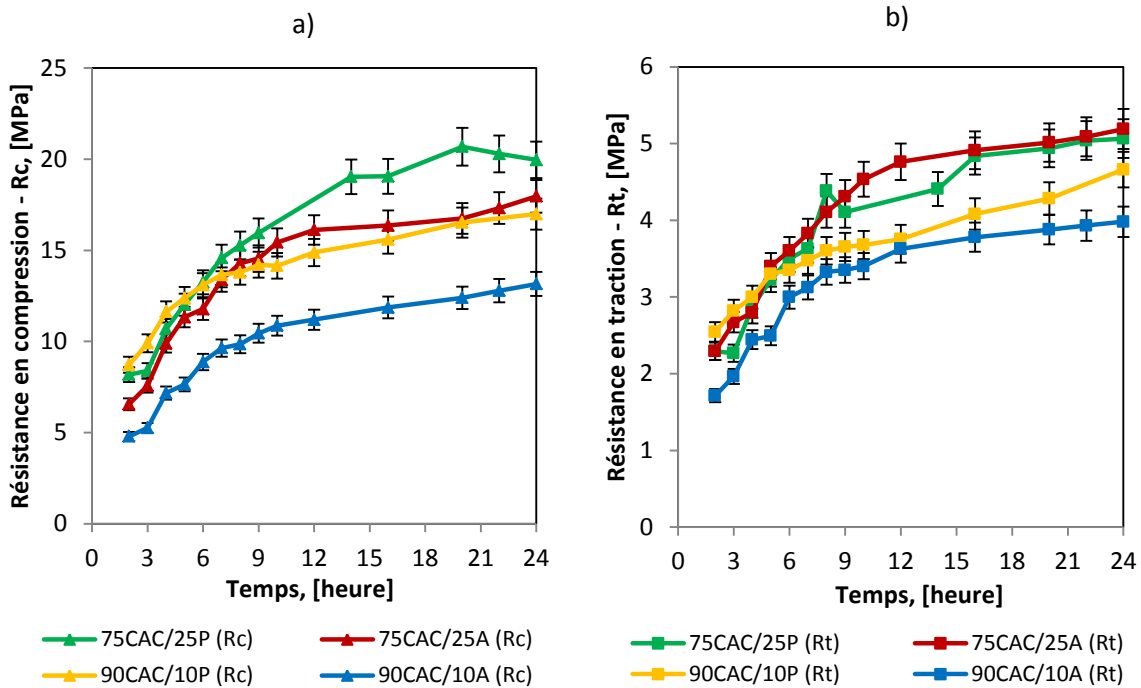


Figure 3.16 Résistance des mortiers en fonction du temps.
a) Résistance en compression b) Résistance en traction

Pendant les premières 24 heures, toutes les courbes des résistances montrent de façon générale une augmentation très forte aux jeunes âges et une évolution plus lente à un âge plus avancé lorsque l'hydratation de la matrice ralentit. En effet, durant les 5 premières heures, la résistance des 4 compositions évolue à vitesse élevée, surtout pour les compositions contenant le plâtre α . Cela peut s'expliquer par le fait que la réaction du CAC avec le plâtre pour la formation de l'ettringite est plus élevée qu'avec l'anhydrite. Après 5h, on constate que plus la quantité de sulfate de calcium augmente plus la résistance est importante. A 24h, la résistance en compression et la résistance en traction des compositions 75CAC/25 $\overline{C\bar{S}H}_x$ atteignent respectivement 18-20 MPa et 5MPa. Alors que la résistance des compositions 90CAC/10 $\overline{C\bar{S}H}_x$ est moins élevée, elle atteint 13-17 MPa pour la résistance en compression et 4 - 4,5 MPa pour la résistance en traction.

A partir de ces résultats, on constate que quel que soit le rapport $\overline{C\bar{S}H}_x/CAC$, les mortiers contenant le plâtre α ont la résistance la plus élevée et la montée de la résistance est également plus rapide par rapport aux mortiers avec l'anhydrite.

3.5 Caractérisation du développement de la microstructure

Après avoir recherché les caractéristiques physiques et mécaniques des mélanges ettringitiques, on constate que les mortiers évoluent et durcissent rapidement en fonction du temps. Dans cette partie, des caractéristiques microstructurales sont nécessaires pour comprendre des comportements macroscopiques.

3.5.1 Mesure des signaux IR en continu

La technique infrarouge nous permet d'identifier les produits mal cristallisés comme l'hydroxyde d'aluminium (AH_3), l'ettringite, qui sont les phases principales dans des liants ettringitiques, et donc non (ou moins) détectable en DRX. Cette technique a plusieurs avantages pour effectuer un suivi de l'hydratation des matrices cimentaires basé sur des caractéristiques de cette technique : la rapidité, la simplicité, la continuité. Comme déjà abordé dans le chapitre 2, nous allons mesurer l'évolution de l'intensité de l'ettringite vers la bande 1100cm^{-1} (Figure 3.17.a) et de l' AH_3 (Figure 3.17.b) vers 1020cm^{-1} . Les signaux IR ont été mesurés jusqu'à 1000 minutes après le malaxage.

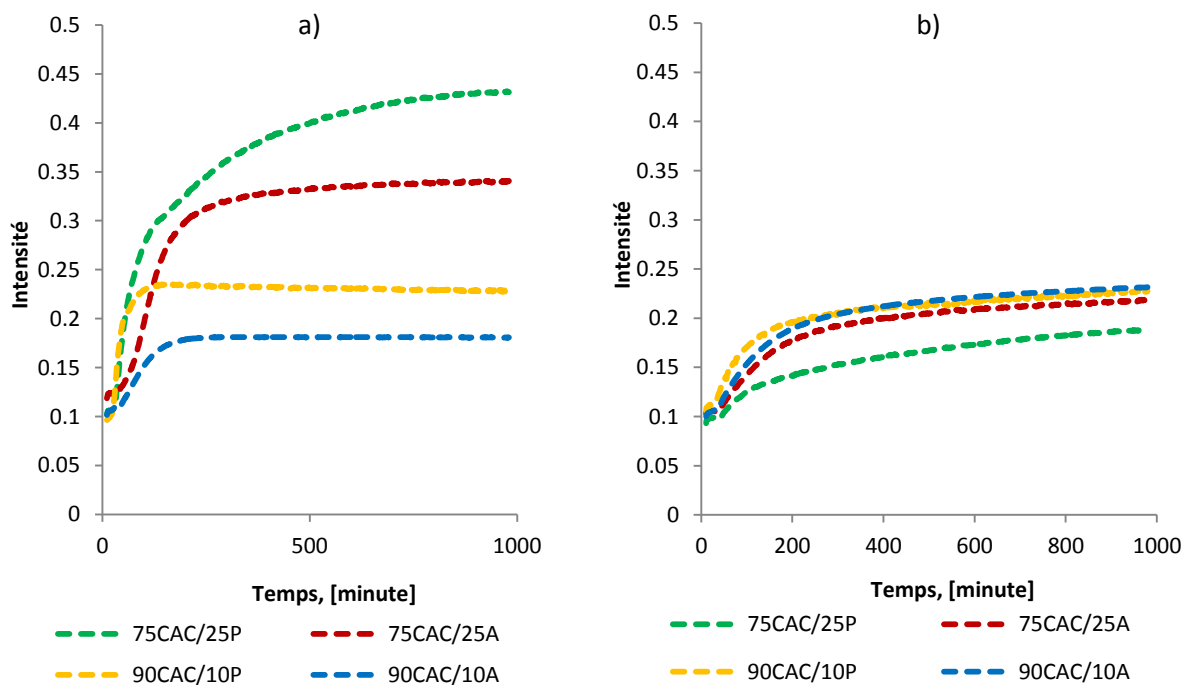


Figure 3.17 Evolution de l'intensité du signal IR de l'ettringite et de l' AH_3
a) Evolution de l'ettringite à la bande 1100cm^{-1}
b) Evolution de l' AH_3 à la bande 1020cm^{-1}

Les résultats de la *Figure 3.17* montrent que:

Durant les 2 premières heures après le malaxage, quel que soit le rapport du CAC/C $\bar{S}H_x$, l'intensité d'ettringite au pic 1100 cm⁻¹ des compositions contenant le plâtre α évolue plus vite que pour celles contenant l'anhydrite.

Pour les compositions 90CAC/10C $\bar{S}H_x$, après 2h (pour la composition 90CAC/10P) ou 3 heures (pour la composition 90CAC/10A) de malaxage, il semble que le sulfate de calcium est épuisé, donc l'intensité du signal de l'ettringite n'évolue plus, elle reste quasiment stable en fonction du temps. L'intensité du signal de l'ettringite diminue même très légèrement, il est possible que l'ettringite réagisse localement avec le reste de CA anhydre pour former du monosulfate de calcium (C₃A.C \bar{S} .H₁₂). L'explication possible de ces résultats est que la dissolution du plâtre est plus rapide que celle de l'anhydrite, donc l'ettringite dans les compositions contenant le plâtre précipite plus tôt et l'intensité est plus importante que celle des compositions avec l'anhydrite. L'ordre de l'intensité du signal de l'ettringite est le suivant :

$$75CAC/25P > 75CAC/25A > 90CAC/10P > 90CAC/10A$$

Concernant l'évolution du pic principal de l'AH₃ vers 1020cm⁻¹, on constate également que le moment où l'intensité du pic de l'AH₃ augmente coïncide avec celui de d'ettringite et avec l'augmentation de la chaleur à environ 20 minutes, les compositions contenant moins de sulfate de calcium C $\bar{S}H_x$ donnent plus de l'AH₃. L'ordre de l'intensité du signal de l'AH₃ dans les quatre compositions est à l'inverse de celui de l'ettringite :

$$90CAC/10A > 90CAC/10P > 75CAC/25A > 75CAC/25P$$

L'évolution du rapport de l'intensité de deux pics vers 1020 cm⁻¹/1110 cm⁻¹ est présentée sur la *Figure 3.18*.

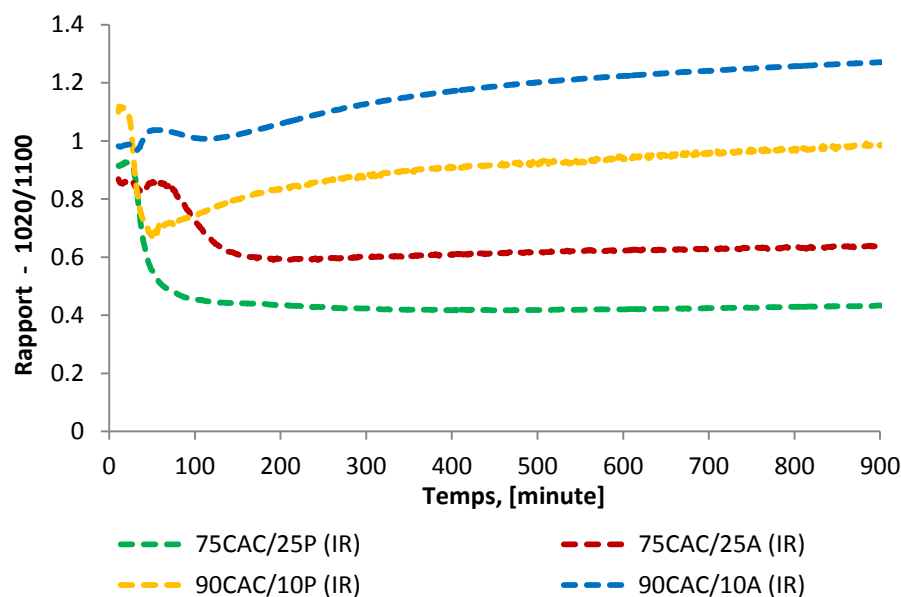


Figure 3.18 Evolution de rapport entre la bande à 1020 cm^{-1} et la bande à 1100 cm^{-1}

Sur la Figure 3.18, les résultats montrent la tendance de la formation des hydrates principaux des mortiers ettringitiques au fil du temps. Avec les compositions 90CAC/10C $\bar{\text{S}}\text{H}_x$ ce rapport augmente vite pendant les premières heures.

Le rapport AH_3/AFt de la composition 90CAC/10A est supérieur à 1, ça veut dire que la quantité d' AH_3 est plus importante que celle de l'ettringite. La composition 90CAC/10P a une quantité d' AH_3 moins importante que celle de la composition 90CAC/10A mais plus importante que pour les compositions 75CAC/25C $\bar{\text{S}}\text{H}_x$. Tandis que le rapport AH_3/AFt pour les compositions 75CAC/25C $\bar{\text{S}}\text{H}_x$ est inférieur à 1. Il augmente en fonction du temps lorsque l'ettringite ne se forme plus à cause de l'épuisement du sulfate de calcium.

3.5.2 Hydratation du mortier ettringitique en condition endogène

Cette section est consacrée à l'hydratation des mortiers ettringitiques. Le suivi d'hydratation a été analysé par DRX et par ATD-TG. Seuls les résultats de la composition 75CAC/25P sont présentés dans cette partie (la Figure 3.19 pour l'analyse DRX et la Figure 3.22 pour l'ATD-TG) aux échéances de 2h, 5h, 10h, 24h (les trois autres compositions sont présentées en annexe A.II et A.IV). Le suivi des pics principaux des hydrates durant l'hydratation a permis de suivre le déroulement de l'hydratation.

3.5.2.1 Suivi de l'hydratation par DRX

Les résultats des analyses de la diffraction des rayons X sont récapitulés sur la *Figure 3.19*. Entre 2h et 5h, l'évolution du processus de l'hydratation est rapide. La précipitation de l'ettringite et de l' AH_3 est bien également confirmée par DRX. Dans cette figure, des hydrates formés sont écrits en abrégé de la manière suivante : 1 - CA ; 2 - CA_2 ; P- plâtre α ; CS - anhydrite ; E- ettringite ; A - AH_3 ; H_c - hémicarboaluminate ; M_c - monocarboaluminate ; Q - Quartz ; C - Calcite.

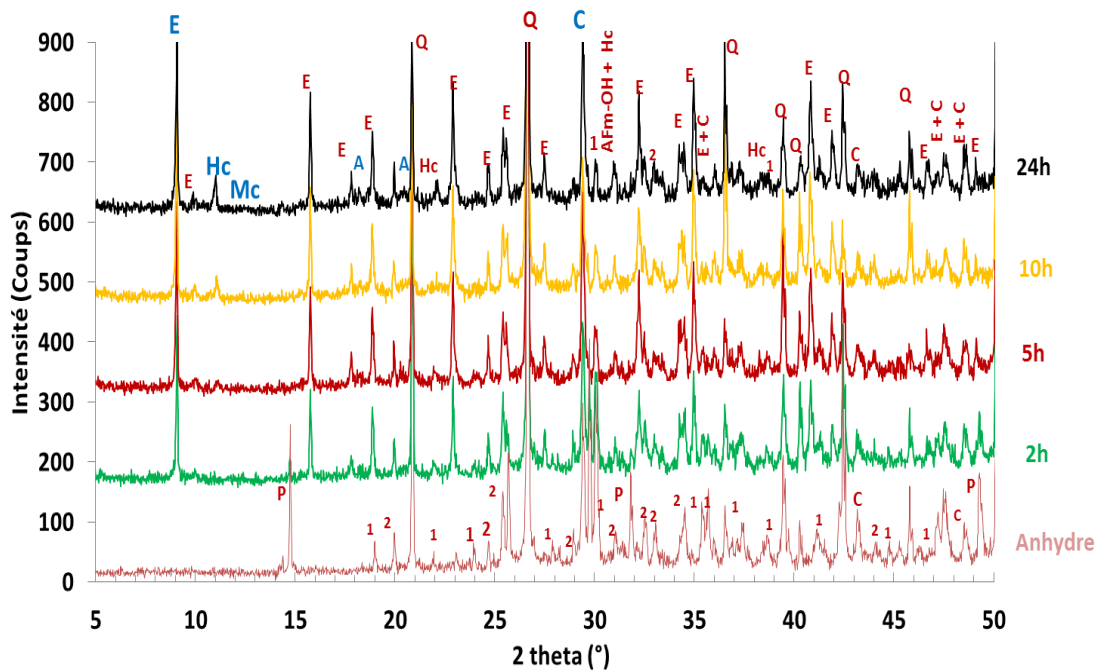


Figure 3.19 Diffractogrammes des compositions de 2h à 24h de la composition 75CAC/25P (la lettre en **bleu** est le pic principal qu'on a suivi en fonction du temps)

Les *Figure 3.20*, *Figure 3.21* présentent les nombres de coups moyens du pic principale de l'ettringite ($2\theta = 9.11^\circ$), de l' AH_3 ($2\theta = 18.4, 20.3^\circ$), de l'hémicarboaluminate ($2\theta = 10.9^\circ$) et du monocarboaluminate ($2\theta = 11.6^\circ$) en fonction de l'avancement de l'hydratation.

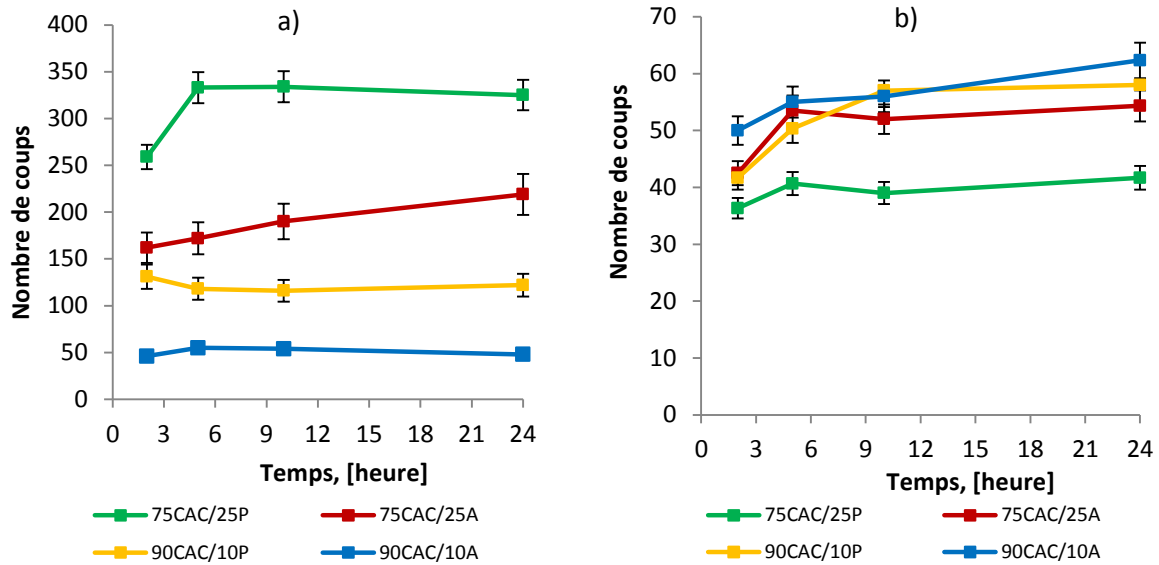


Figure 3.20 Evolution de l'ettringite et l' AH_3 dans les mortiers de 2h à 24h
a) Evolution de l'ettringite
b) Evolution de l' AH_3

Sur la Figure 3.20, on constate que l'intensité des pics de l'ettringite évolue de façon différente en fonction de la nature du sulfate de calcium et du rapport $CAC/C\bar{S}H_x$:

L'ettringite dans les compositions avec le plâtre α a été formée rapidement et en quantité plus importante que pour les compositions contenant l'anhydrite. L'intensité de l'ettringite (nombre de coups) de la composition 75CAC/25P augmente vite pendant les premiers 5 heures et puis elle décroît légèrement jusqu'à 24h. Alors que l'intensité de l'ettringite dans la composition 90CAC/10P présente une légère diminution à partir de 2h jusqu'à 5h, mais de façon générale elle est toujours stable jusqu'à 24h. Pour l'évolution de l'ettringite dans les compositions avec l'anhydrite, il y a une petite différence : l'intensité de l'ettringite de la composition 75CAC/25A augmente moins vite que celle de la composition 75CAC/25P pendant les premiers 5 heures, puis elle continue à monter jusqu'à 24h après le malaxage alors que l'intensité de l'ettringite de la composition 75CAC/25P est déjà stable. Il semble que dissolution de l'anhydrite qui est plus lente que celle du plâtre α a entraîné cette différence. Pour la composition 90CAC/10A, l'ettringite augmente lentement de 2h jusqu'à 5h après le malaxage, après elle reste stable comme pour la composition 90CAC/10P mais à une intensité moins élevée.

De plus, un halo a été enregistré entre $2\theta = 10-12^\circ$ dans les schémas de diffraction de toutes les compositions avec l'anhydrite (en annexe **A.II**). Cette position de halo peut être reliée au comportement de la phase AFm sous une forme de solution solide (**Matschei et al. 2007, Lucía Fernández 2009**). Selon (**Matschei et al. 2007**) la phase AFm se réfère à une famille d'aluminates de calcium sur la base de la structure en forme de hydroalumite $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13-19\text{H}_2\text{O}$. Cependant OH^- peut être remplacé par du SO_4^{2-} et du CO_3^{2-} (**Damidot et al. 1993**).

L'apparition des carboaluminates a été également observée, l'évolution de cette phase AFm est présentée sur la *Figure 3.21*.

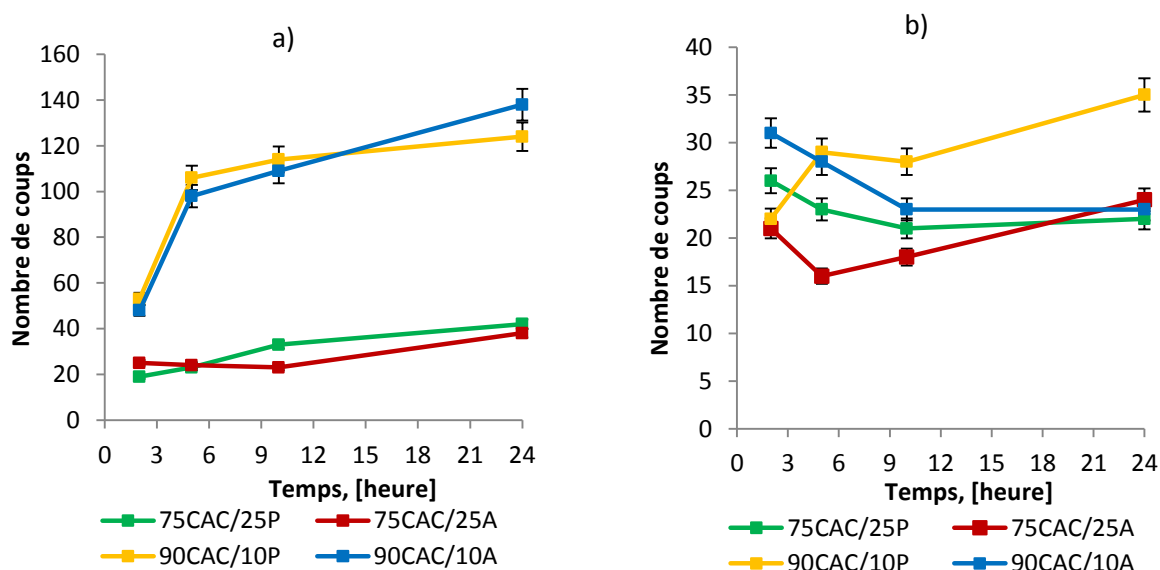


Figure 3.21 Evolution de l'hémicarboaluminate et du monocarboaluminate formés dans le mortier de 2h à 24h.

a) Evolution de hémicarboaluminate au pic ($2\theta = 10.9^\circ$).
b) Evolution du monocarboaluminate au pic ($2\theta = 11.6^\circ$).

L'évolution des pics à $2\theta = 10.9^\circ$ sur la *Figure 3.21* met en évidence la réaction entre le CAC et la calcite CaCO_3 depuis le très jeune âge pour former de l'hémicarboaluminate $\text{C}_3\text{A} \cdot \overline{\text{C}}_{0.5} \cdot \text{H}_{12}$. Plus la quantité de CAC est présente dans la composition, plus l'hémicarboaluminate est formé. Pendant les premières 24h, il semble que la quantité d'hémicarboaluminate n'est pas influencée par la nature du sulfate de calcium. Elle dépend principalement du rapport $\text{CAC}/\overline{\text{C}}\text{SH}_x$. Par contre, l'évolution du monocarboaluminate vers le pic $2\theta = 11.6^\circ$ n'est pas très claire pour conclure sur la formation de cet hydrate.

De plus, les travaux de (**Chowaniec 2012, Pöllmann et al. 2014, Baquerizo et al. 2014**) ont montré que l'addition de calcaire modifie la conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate. Tout d'abord, la formation d'ettringite est accélérée par la présence de CaCO_3 . Puis, la conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate sera retardée ou interrompue quand une grande quantité de carbonate est présente dans la pâte hydratée. Dans notre travail, nous avons utilisé 12,9% de calcite par rapport au liant (CAC- $\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$ - CEM); de plus, la taille des grains de filler calcaire est très petite ce qui augmente l'activité de la calcite et favorise la réaction entre le ciment alumineux et la calcite.

Sur des diffractogrammes des 4 compositions en fonction du temps, on n'a pas trouvé les hydrates principaux du ciment alumineux comme C_2AH_8 , CAH_{10} . Ollivier et al. (**Ollivier et al. 1984**) a montré que les réactions d'hydratation du CAC sont profondément modifiées par la réaction entre CAH_{10} et C_2AH_8 avec le filler calcaire pour former le carboaluminate en deux étapes : tout d'abord c'est la formation du composé $\text{C}_3\text{A}.\overline{\text{C}}\overline{\text{C}}_{0,5}.\text{H}_{12}$ et puis la transformation en $\text{C}_3\text{A}.\overline{\text{C}}\overline{\text{C}}.\text{H}_{11}$. Dans notre cas, il semble que l'hydratation rapide des 4 mélanges, combinée avec la finesse du filler calcaire, favorise la formation de carboaluminate au lieu de C_2AH_8 et CAH_{10} . Ces résultats s'accordent avec d'autres auteurs (**Odler 2003, Ipavec et al. 2011, Luz et al. 2012**).

3.5.2.2 Analyse des signaux ATD-TG

L'analyse en ATD-TG nous permet de suivre les effets thermiques associés à la déshydratation du mortier dans la plage des températures de 20 à 1100°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. Elle a été effectuée pour confirmer l'évolution des hydrates principaux dans le mortier et pour faire la corrélation avec l'analyse en DRX. Des résultats de l'analyse ATD sont présentés sur la *Figure 3.22*.

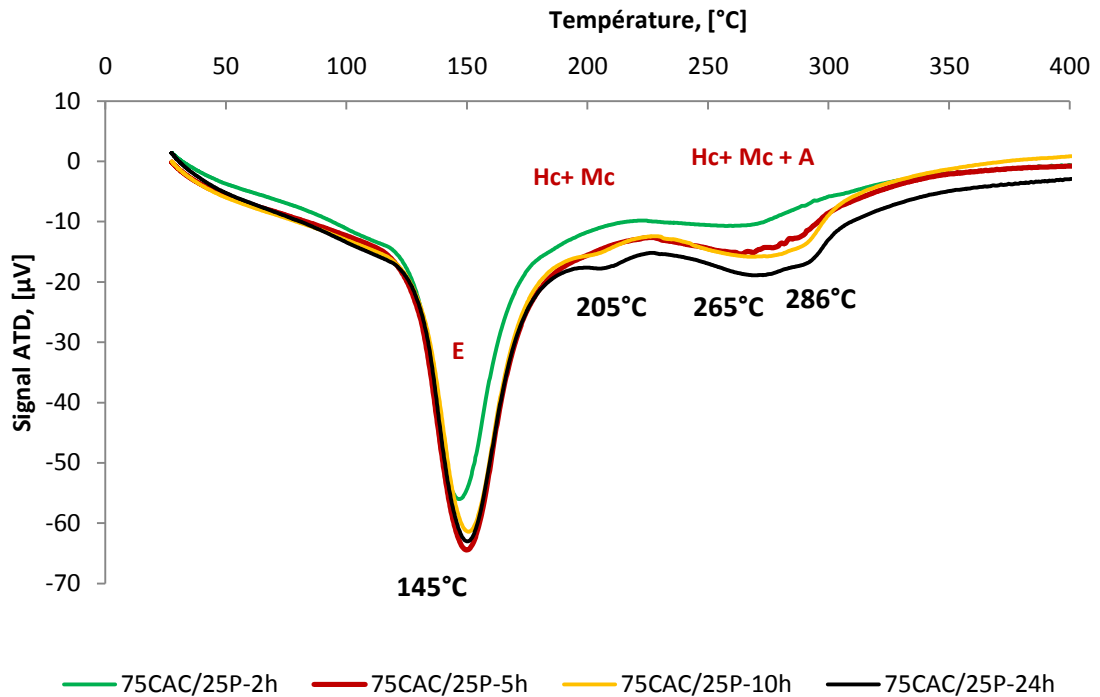


Figure 3.22: Analyses thermogravimétriques des mortiers de 2h à 24h

Les thermogrammes des mortiers présentent 4 principales pertes de masses :

- * Le pic à 143-146⁰C est associé à la décomposition de l'ettringite (E) qui est la phase principale dans la matrice.

- * Vers 190-210⁰C : premier pic de la décomposition des phases AFm comme l'hémicarboaluminate (H_c) et le monocarboaluminate (M_c) avec une contribution du monosulfoaluminate.

- * Le pic à 260⁰C correspond au pic des phases AFm (hémicarboaluminate et monocarboaluminate, solution solide de l'AFm) (Luz et al. 2012).

- * Le pic à 285⁰C correspond à l'AH₃.

Pour corréler les résultats obtenus en DRX et ATD-TG, l'évolution de la perte de masse (provenant des résultats de l'analyse ATD-TG) est liée aux intensités des pics principaux des hydrates (obtenus par DRX). Tout d'abord, la quantité d'eau liée est évaluée.

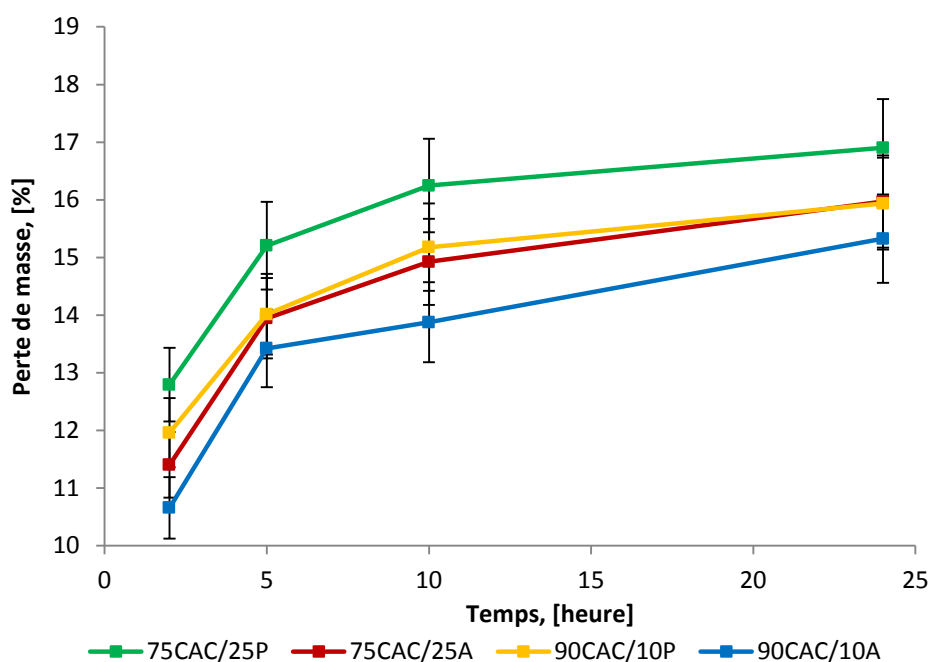


Figure 3.23 Evolution de l'eau liée dans les mortiers en fonction du temps de 2h à 24h

Les données de l'eau liée sur la *Figure 3.23* ont été calculées à partir de la perte de masse des mortiers entre 27°C et 350°C. A très jeune âge, la quantité d'eau liée dépend fortement de la nature et du dosage de sulfate de calcium : les compositions 75CAC/25C $\bar{S}H_x$ contiennent plus d'eau liée que les compositions 90CAC/10C $\bar{S}H_x$. Quel que soit le rapport CAC/C $\bar{S}H_x$, les compositions avec le plâtre α possèdent une quantité d'eau liée plus importante que celle des compositions contenant l'anhydrite. Il semble que ce phénomène est dû à la quantité d'ettringite formée qui contient 32 molécules d'eau dans sa formule. Ces résultats montrent également que l'hydratation des mortiers ettringitiques se produit vite pendant les premières cinq heures, cela est confirmé par la vitesse de la consommation du CA sur la *Figure 3.24* et par l'augmentation rapide de l'eau liée.

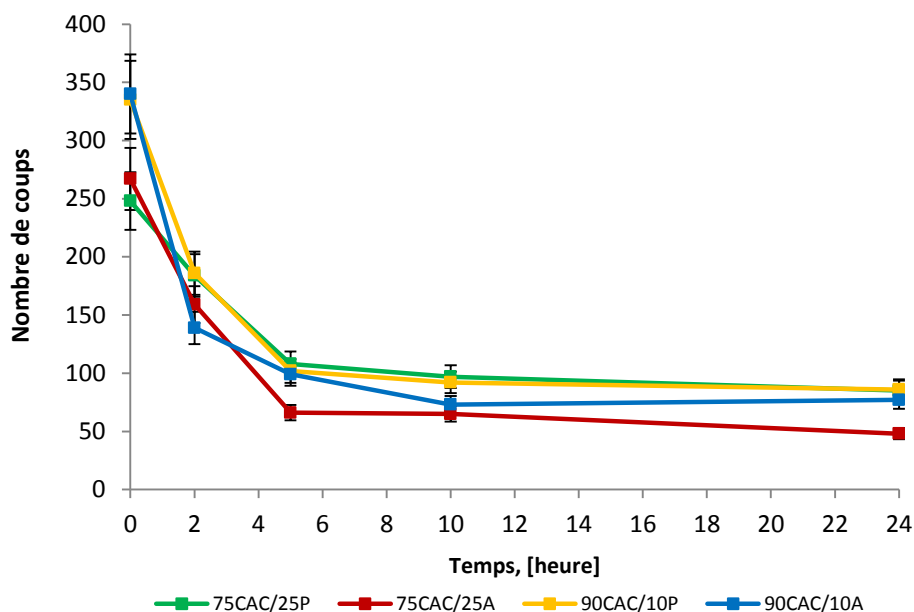


Figure 3.24 Evolution du CA résiduel au pic ($2\theta = 30.08^\circ$) de 2h à 24h

L'évolution de l'ettringite (obtenue à partir de la perte de masse entre 100 °C et 165°C) dans les mortiers ettringitiques a également été déterminée et comparée avec celle obtenue par l'analyse DRX pour confirmer les résultats de l'analyse DRX.

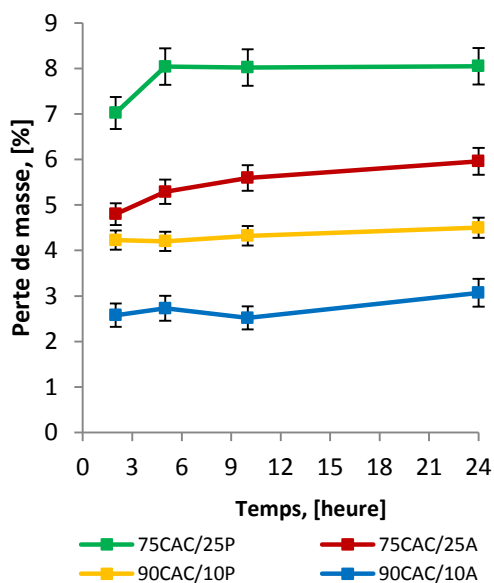


Figure 3.25 Evolution de l'ettringite par DTA-TG de 100-165°C

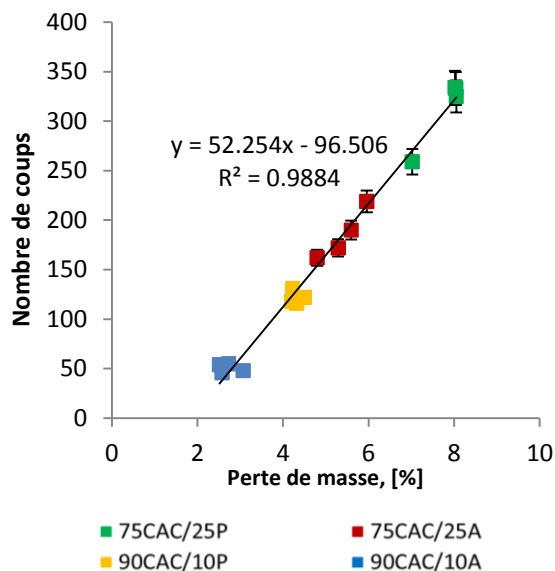


Figure 3.26 Corrélation de l'ettringite déterminée par ATD-TG et par DRX

La Figure 3.26 montre que les résultats du suivi de l'ettringite par ATD-TG et par DRX s'accordent bien. On constate que la quantité d'ettringite dépend de la teneur en

sulfate de calcium : plus le rapport $\overline{C\bar{S}H_x}/CAC$ augmente plus la quantité d'ettringite est élevée :

- Avec la composition 75CAC/25P, l'ettringite se forme vite de 2h jusqu'à 5h après le malaxage, ensuite l'intensité de l'ettringite est stable jusqu'à 24h. Alors que l'ettringite dans la composition 75CAC/25A se forme à vitesse moins rapide et l'intensité n'est pas aussi importante par rapport à la composition 75CAC/25P.
- Avec les compositions 90CAC/10 $\overline{C\bar{S}H_x}$, après 5 heures, l'ettringite n'évolue plus, à cause du sulfate de calcium qui est épuisé, on constate une légère diminution du l'ettringite (à 5h avec la composition 90CAC/10P et à 10h avec la composition 90CAC/10A), mais si on compte la barre d'erreur, l'ettringite est quasiment stable jusqu'à 24h.

Pour les 4 mélanges, il existe une corrélation entre la perte de masse du pic de l'ettringite déterminée par l'analyse ATD-TG et le nombre de coups du pic de l'ettringite déterminé par DRX (*Figure 3.26*). L'augmentation de la perte de masse de 100-165°C est liée à l'augmentation de la teneur en ettringite et cela entraîne un accroissement du nombre de coups de l'ettringite en DRX. Cette relation est linéaire, le coefficient de détermination R^2 est égal à 0,98.

La *Figure 3.27* montre l'évolution des hydrates se décomposant entre 165°C-270°C. Les courbes des compositions entre 165°C et 220°C correspondent à la décomposition des phases AFm (dans ce cas, il s'agit de l'hémicarboaluminate, monocarboaluminate et d'un petit peu de solution solide de l'AFm pour les compositions contenant l'anhydrite). On constate que les courbes de la perte de masse entre 165°C et 220°C ont la même tendance que la courbe de l'évolution de l'hémicarboaluminate évaluée par DRX dans la *Figure 3.21*. Pendant les premières 24h, l'hydratation les compositions 90CAC/10 $\overline{C\bar{S}H_x}$ donne moins d'ettringite, mais en revanche elle donne plus de carboaluminate par rapport aux compositions 75CAC/25 $\overline{C\bar{S}H_x}$.

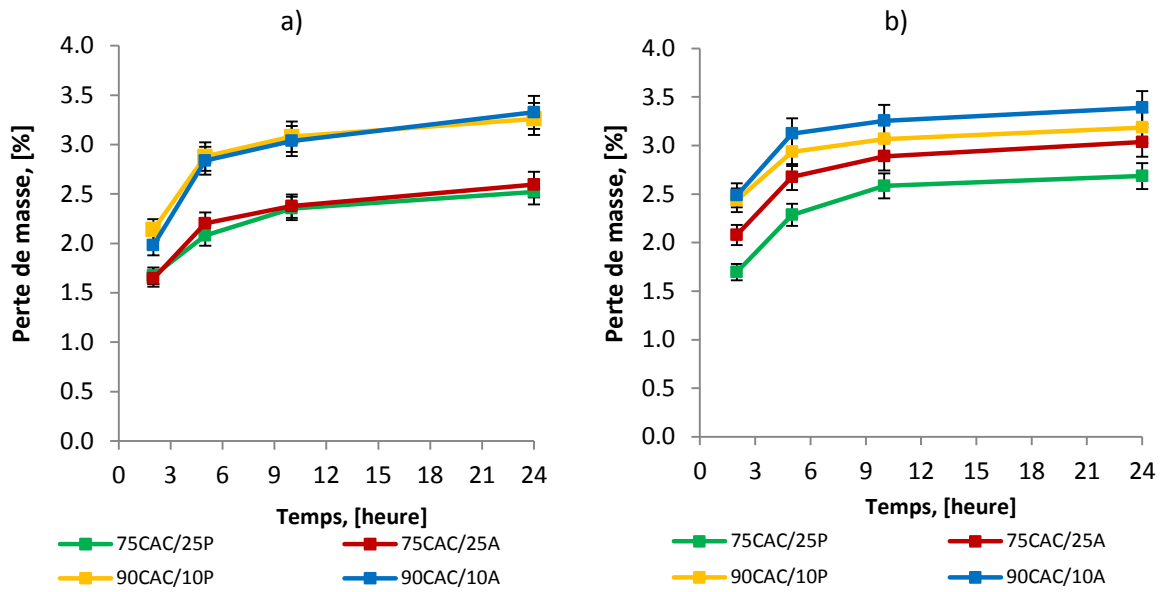


Figure 3.27 Evolution des hydrates de 165°C à 270°C
 a) Evolution du pic de 165 à 220°C b) Evolution du pic de 220 à 270°C

Pour le pic ATD-TG de 220-270°C il semble qu'il concerne également des phases AFm. Par contre ce pic est très proche de celui de la décomposition de l'AH₃, donc il est difficile de déconvoluer les pics.

Le dernier minéral principal dans les mortiers ettringitiques est l'AH₃. Son suivi dans le temps est présenté sur la Figure 3.28.

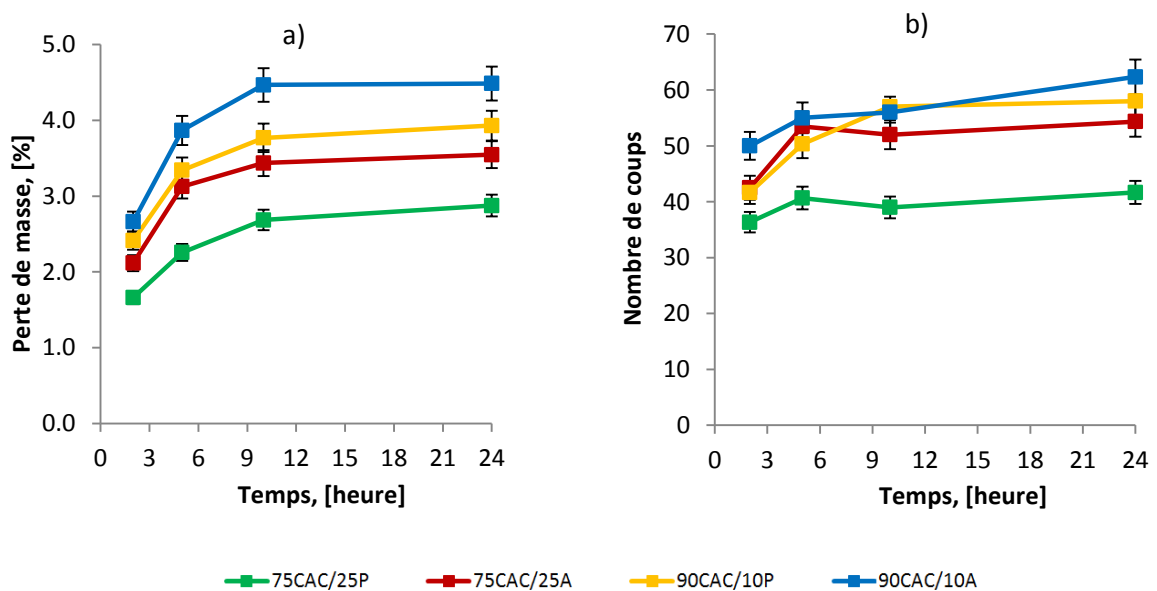
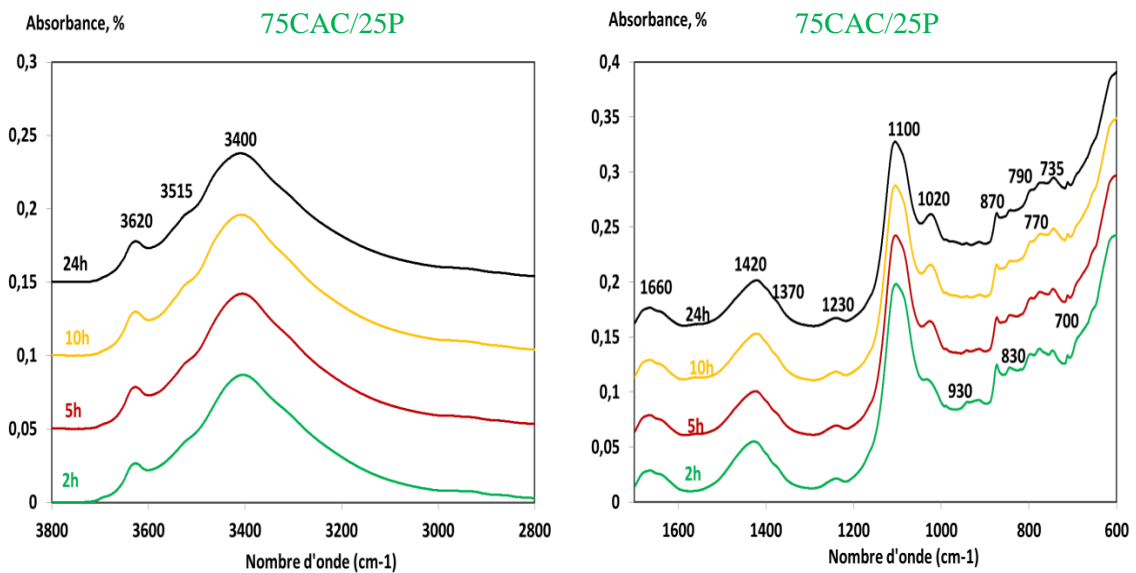


Figure 3.28 Evolution de l'AH₃ par ATD-TG et par DRX.
 a) Evolution de l'AH₃ par ATD-TG au pic de 270 à 350°C
 b) Evolution de l'AH₃ par DRX au pic (2θ= 18.4, 20.3°)

La *Figure 3.28* nous donne l'évolution de l' AH_3 déterminé par ATD-TG et par DRX. L'évolution de l' AH_3 par l'ATD-TG montre que plus on augmente le rapport CAC/ $C\bar{S}H_x$, plus la quantité d' AH_3 est importante. De plus, les compositions avec le plâtre α donne moins d' AH_3 par rapport aux compositions contenant l'anhydrite. Comme l' AH_3 existe sous forme de gel, son signal est mal détecté par la méthode DRX donc la corrélation du signal de l' AH_3 déterminé par ATD-TG et par DRX n'est pas flagrante. Par contre, la tendance de l'évolution de l' AH_3 étudié par DRX nous montre que l' AH_3 dans des compositions contenant 90CAC/10 $C\bar{S}H_x$ est plus important par rapport aux compositions 75CAC/25 $C\bar{S}H_x$.

3.5.2.3 Analyse des signaux infrarouge

Les analyses des mortiers par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier permettent de confirmer les résultats des analyses en ATD – TG. Les intensités de l'ettringite et de la gibbsite sont très importantes. L'évolution des signaux infrarouge est présentée sur la *Figure 3.29*.



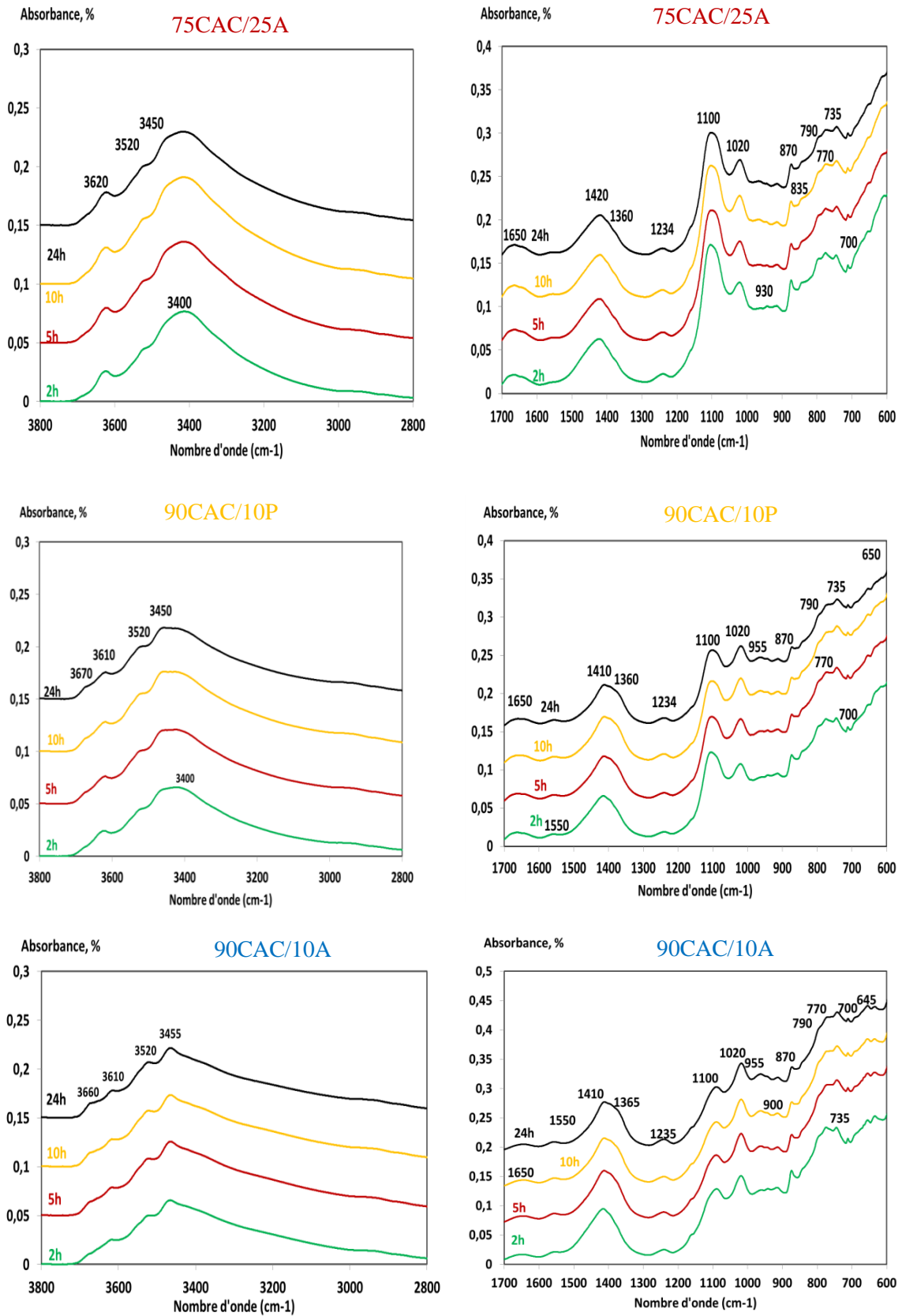


Figure 3.29 Evolution des signaux infrarouge de 2h à 24h

Les spectres IR des mortiers montrent clairement la présence de l'ettringite vers des bandes à 3620, 3520 et 3450 cm^{-1} et à proximité de 1650, 1100 cm^{-1} (bande principale de l'ettringite). Le spectre des échantillons présente également une bande d'absorption à 3610, 3620, 3525 et 3465, 1020 cm^{-1} indiquant la présence de l' AH_3 . Dans les spectres des compositions 90CAC/10 $\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$, on observe une bande vers 3660 cm^{-1} ; 3670 cm^{-1} caractéristique la présence de OH^- libre de l'hémicarboaluminate ou du monocarboaluminate ou du monosulfoaluminate. Néanmoins, nous devons tenir compte du fait que cette zone du spectre est très difficile à analyser en raison de la superposition des bandes d'absorption de l' AH_3 . Toutefois, cette bande d'absorption n'a pas été mise en évidence dans les spectres des compositions 75CAC/25 $\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$. Les bandes d'absorption d'aluminate vers 950-955 cm^{-1} indiquent la présence de l' AH_3 , le pic vers 770 cm^{-1} correspond au CA dans la composition, le pic vers 790 cm^{-1} peut appartenir à l' AH_3 , les bandes vers 1300-1400 cm^{-1} (v-C-O) ; 870 cm^{-1} , 712 cm^{-1} (v-Ca-O) sont les bandes de calcite.

La différence plus importante entre les 4 spectres est l'intensité relative de la bande d'absorption de l'ion sulfate ($\nu_3\text{-SO}_4$) de l'ettringite située près de 1100 cm^{-1} . On peut constater que l'intensité de ce pic dans les compositions 75CAC/25 $\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$ est plus importante que celle des compositions 90CAC/10 $\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$. Cela correspond bien aux résultats DRX et ATD-TG sur les compositions 75CAC/25 $\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$ dont l'ettringite se forme jusqu'à 24h après le malaxage. L'intensité du pic 1020 cm^{-1} de l' AH_3 nous montre la tendance qu'on a trouvé sur DRX, ATD-TG : les compositions 90CAC/10 $\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$ contiennent plus de AH_3 que les compositions 75CAC/25 $\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$. De plus, on constate bien l'influence de la nature du sulfate de calcium sur l'intensité des bandes d'absorption principales : l'intensité de l'ettringite des compositions contenant le plâtre est plus élevée que celle des compositions contenant l'anhydrite. Au contraire, l'intensité de l' AH_3 des compositions avec l'anhydrite est plus importante au même rapport CAC/ $\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$.

Sur la bande de carbonate centrée à proximité de 1300-1400 cm^{-1} , la présence des monocarboaluminates (hémicarboaluminates) est prouvé par le fait qu'il y a une bande vers 1370 cm^{-1} dans les compositions 90CAC/10 $\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$. Cela met en évidence la réaction du ciment d'aluminate de calcium avec la calcite pour la formation des carboaluminates trouvés par DRX.

3.5.3 Porosimétrie par intrusion de mercure

On rappelle que la porosité et la distribution des pores sont des paramètres très importants qui influencent principalement la propriété mécanique du matériau. Ce paragraphe a donc pour but d'étudier comment la nature du sulfate de calcium et son dosage (ou le rapport $CAC/C\bar{S}H_x$) influent sur les paramètres des mortiers ettringitiques.

La porosimétrie par intrusion de mercure a été effectuée sur des échantillons aux âges d'hydratation suivants : 2, 5, 10, 24 heures. La *Figure 3.30* présente la porosité totale de 4 compositions et la *Figure 3.31* montre la distribution poreuse pour la composition 75CAC/25P (les résultats des trois autres compositions 75CAC/25A, 90CAC/10A, 90CAC/10P sont présentés en annexe A.III).

3.5.3.1 Caractérisation de la porosité totale - analyse globale

Les évolutions des porosités totales des mélanges avec différents types de sulfate de calcium à différent rapport $CAC/C\bar{S}H_x$ sont présentées sur la *Figure 3.30*.

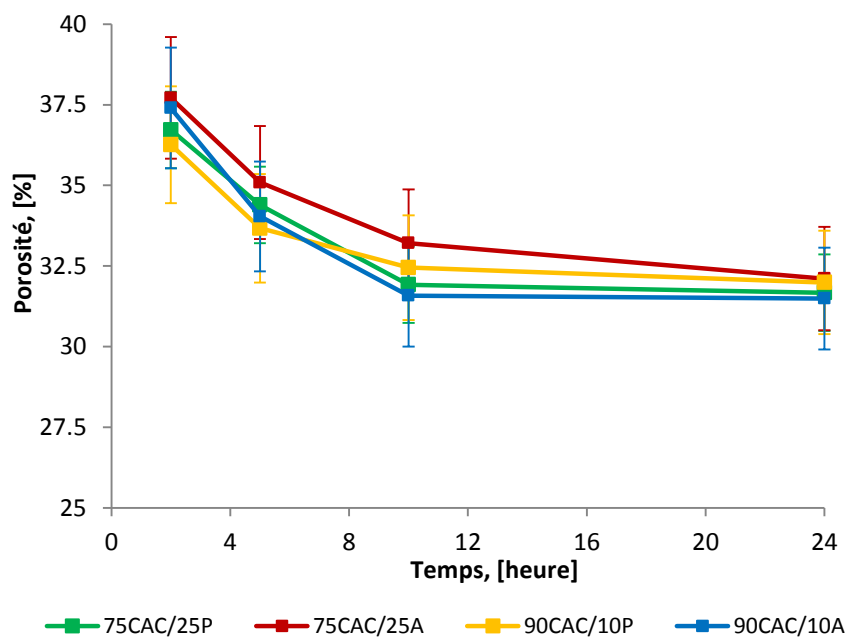


Figure 3.30 Porosité totale des 4 compositions aux différentes échéances

La porosité totale est une fonction décroissante du rapport du degré d'hydratation ou du temps d'hydratation. La décroissance est plus importante dans les 10 premières heures pour toutes les compositions. Elle baisse, par exemple dans le cas de la composition pour 75CAC/25P, de 36,7% à 31,7% entre 2h et 10h. Cette évolution est attribuée à la

variation rapide de l'avancement des réactions chimiques entre ces deux échéances ce qui conduit à un développement rapide de la microstructure, et à une diminution rapide de la porosité totale au sein de l'échantillon. Concernant l'influence de la nature et du dosage de sulfate de calcium, on constate que les porosités sont du même ordre de grandeur si on compte la barre d'erreur. Il n'y a pas de différence entre les porosités totales enregistrées en porosimétrie au mercure pour la même valeur de $CAC/C\bar{S}H_x$ ou le même type de sulfate de calcium, c'est la raison pour laquelle on va étudier la distribution poreuse des mortiers.

3.5.3.2 Distribution poreuse

Les distributions poreuses des mortiers ettringitiques sont présentées sur la *Figure 3.31*.

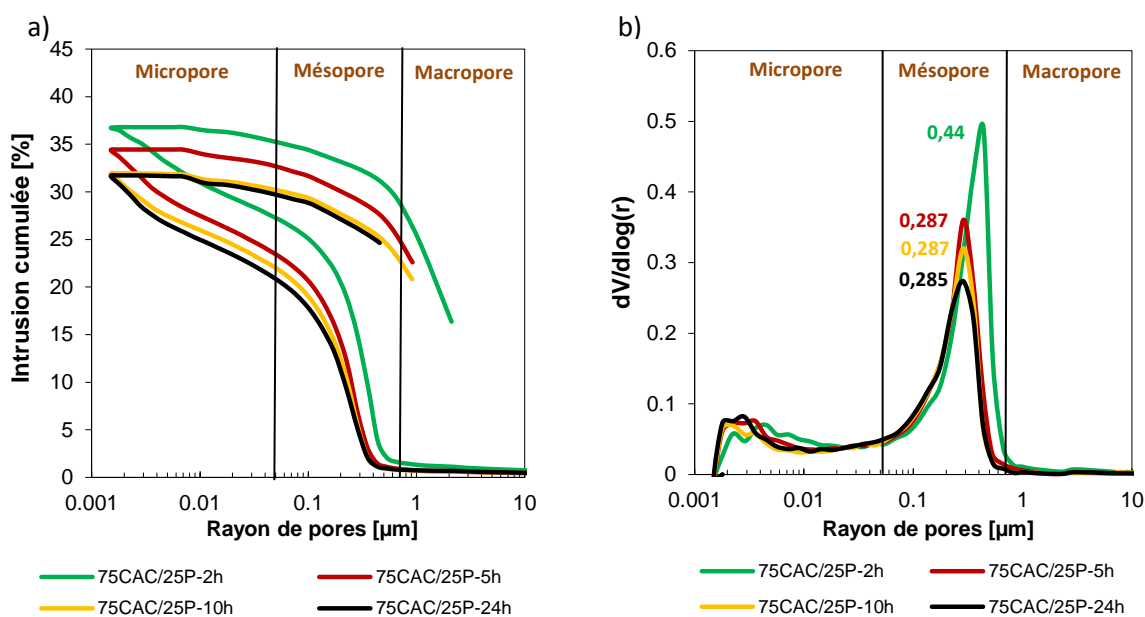


Figure 3.31 : Distribution cumulée des pores à des échéances différentes pour la composition 75CAC/25P.

a) *Distribution poreuse cumulée*

b) *Distribution poreuse*

Comme attendu, la distribution poreuse des mortiers ettringitiques diminue avec l'avancement du processus d'hydratation. Le volume des pores de la matrice devient de plus en plus faible avec le vieillissement dû à une diminution de l'humidité relative et au remplissage par des hydrates dans les pores.

Le changement de l'allure des courbes au fil du temps en fonction de la nature du sulfate de calcium et du rapport $CAC/C\bar{S}H_x$ est présenté sur la *Figure 3.32*. Seulement les

résultats aux échéances de 2h et de 24h sont présentés ici, les autres échéances sont en annexe **A.III**.

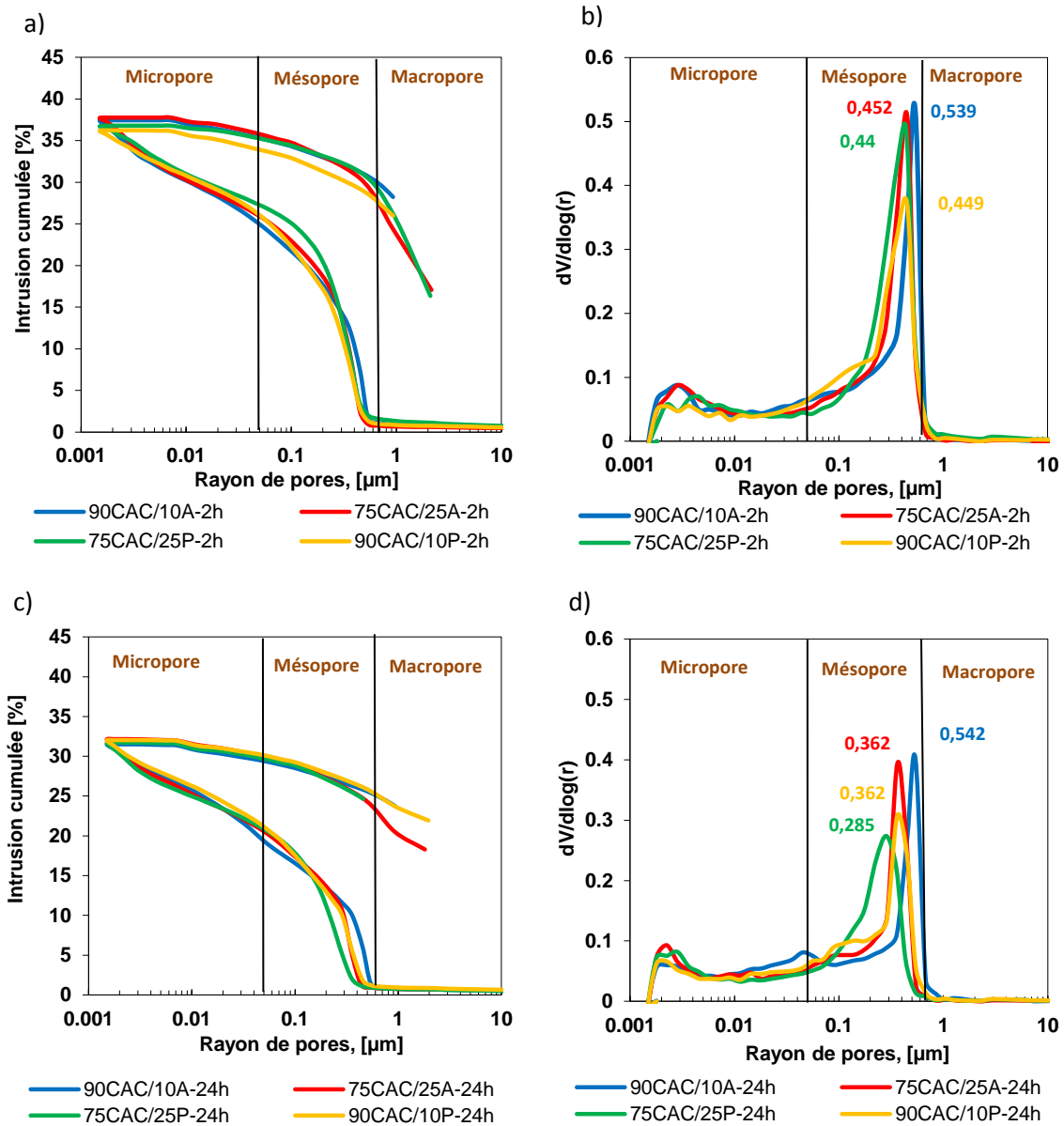


Figure 3.32 : Distribution cumulée des pores à 2h et à 24h.

a) Distribution poreuse cumulée à 2h

b) Distribution poreuse à 2h

c) Distribution poreuse cumulée à 24h

d) Distribution poreuse à 24h

On constate une décroissance de la taille du pore “critique” avec l’avancement de l’hydratation (Figure 3.31) et avec l’augmentation du rapport CAC/C $\bar{S}H_x$ (Figure 3.32 a, b, c, d), cette taille “critique” étant le rayon du pore à partir duquel on remarque une variation importante dans le processus d’introduction de mercure. En effet, plus le dosage en sulfate de calcium dans le mortier augmente, plus la taille du pore “critique” va diminuer grâce à la quantité d’ettringite se formant et remplissant des pores. Avec

l'avancement de l'hydratation, l'espace intergranulaire diminue par le remplissage des hydrates, ce qui induit un rayon "seuil" plus petit. C'est-à-dire qu'avec l'avancement de l'hydratation les pics correspondant aux gros pores diminuent avec le temps.

Pour la classification des pores, dans la thèse de (**Le Bihan 2010**) qui a travaillé sur des chapes à base de liants ettringitiques, 3 familles des pores ont été proposées :

- Famille des macropores : rayon d'accès aux pores $> 0.7\mu\text{m}$;
- Famille des mésopores : rayon d'accès aux pores compris entre 0.05 et $0.7\mu\text{m}$;
- Famille des micropores : rayon d'accès aux pores $< 0.05\mu\text{m}$.

A jeune âge, avec la méthode de la porosimétrie par intrusion de mercure, nous constatons que les distributions poreuses des compositions sont similaires, les mortiers présentent deux familles de pores : la première se situe dans la zone des micropores (rayon d'accès de l'ordre de $0,002\mu\text{m}$) et la deuxième est dans la zone des mésopores ($0.05\mu\text{m} < r < 0.7\mu\text{m}$). Une répartition monomodale de la porosité dans cette famille de pore est donc présente. Il caractérise la porosité à très jeune âge et à un âge plus avancé, les matrices apparaissent donc comme un matériau plus homogène à cette échelle.

L'évolution de la microporosité, de la mésoporosité et de la macroporosité dans les mélanges est résumée sur la *Figure 3.33*.

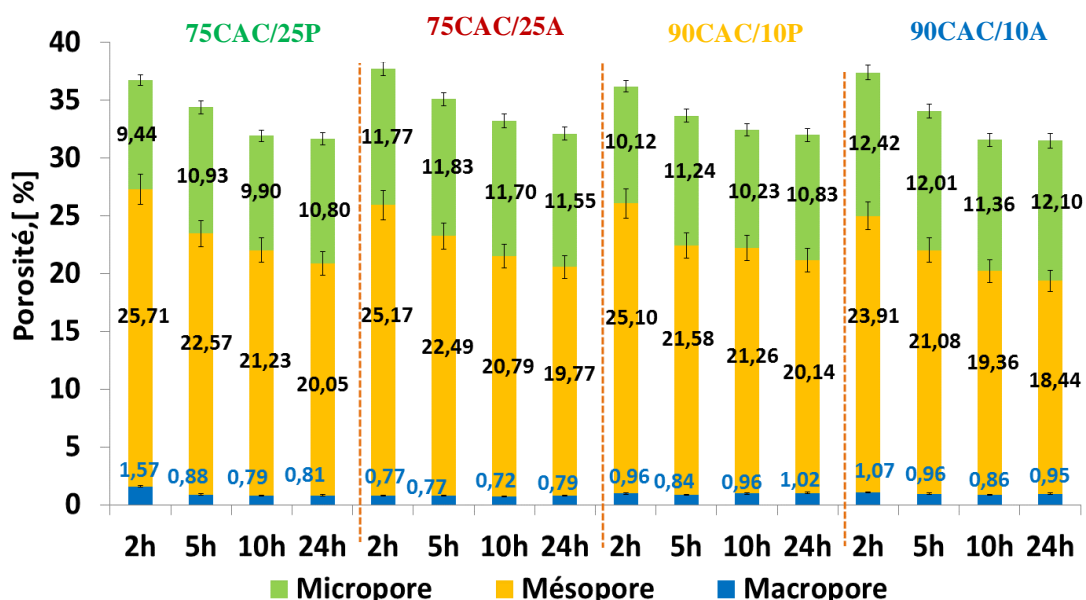


Figure 3.33 Proportion des familles des pores des mélanges

Globalement on ne voit pas clairement l'influence de la nature et du dosage de sulfate de calcium sur des macropores et des micropores sauf des mésopores qui se

présentent différemment dans les 4 compositions. Les micropores diminuent fortement en fonction du temps.

A travers la *Figure 3.33*, on enregistre la mésoporosité plus importante et la microporosité plus faible pour des compositions contenant le plâtre par rapport aux compositions contenant l'anhydrite au même rapport $CAC/C\bar{S}H_x$. Cela peut s'expliquer par la formation plus faible d'ettringite dans les mortiers contenant l'anhydrite qu'on a étudiés dans la partie précédente.

Pour conclure, basé sur les résultats de la distribution de pores des mortiers pendant les premières 24 heures, on peut conclure que la distribution des pores du mortier ettringitique dont le CAC est majoritaire est établie à partir de 10h ; après 10h, le processus d'hydratation se produit lentement.

3.6 Analyse croisée de la variation dimensionnelle et de la résistance avec l'évolution de la microstructure

3.6.1 Relation entre la variation dimensionnelle et l'évolution de la microstructure.

- **Observation**

Dans cette partie, nous avons tenté de trouver la relation entre l'intensité de l'ettringite et la déformation endogène des mortiers ettringitiques, malgré le fait que ce soit un sujet encore controversé concernant le mécanisme de l'expansion. La superposition du signal IR (en mesure continue) au pic 1100cm^{-1} de l'ettringite avec la variation dimensionnelle est présentée sur la *Figure 3.34*.

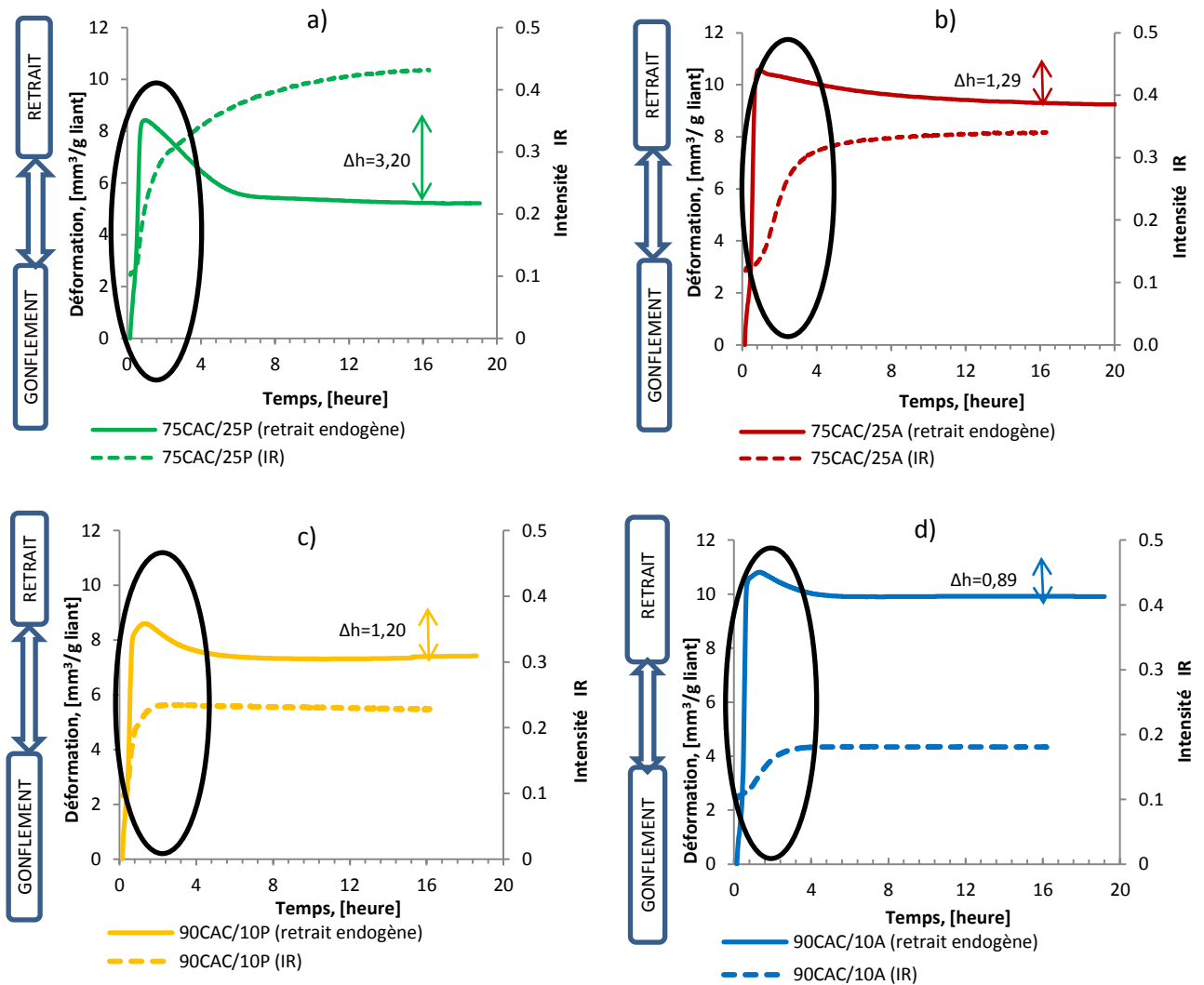
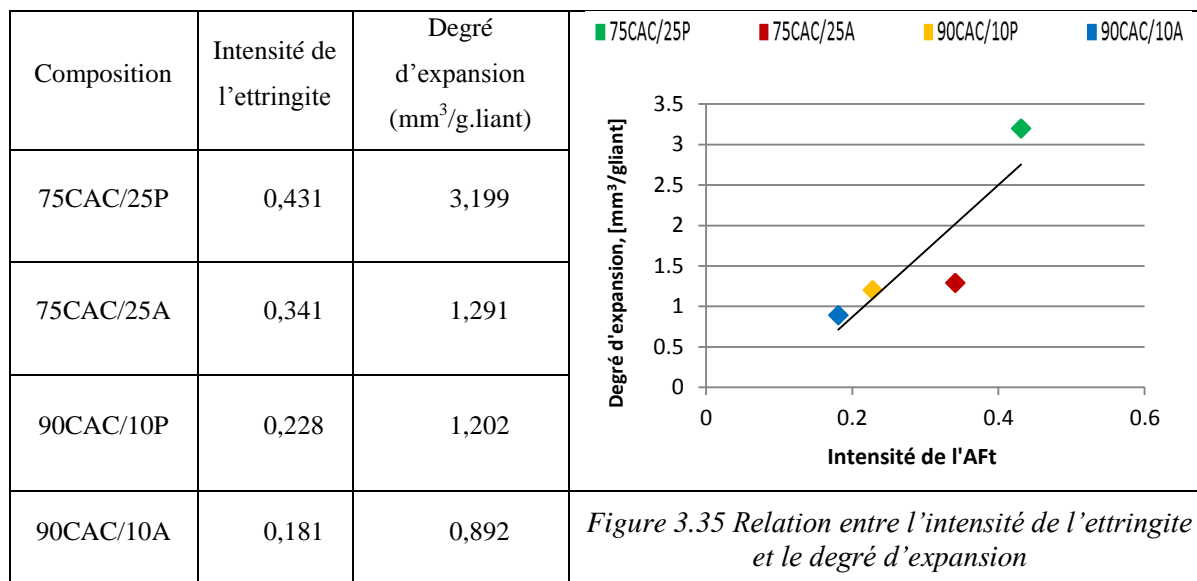


Figure 3.34 Evolution de l'ettringite formée et de la variation dimensionnelle
a - Composition 75CAC/25P b - Composition 75CAC/25A
c - Composition 90CAC/10P d - Composition 90CAC/10A

Dans tous les mortiers, l'évolution de l'ettringite correspond à l'instant où les courbes du retrait évoluent brutalement. Au début, la formation d'ettringite conduit au retrait en raison de la consommation d'eau par les hydrates, puis peut avoir lieu à vitesse lente ou rapide en fonction de la nature du sulfate de calcium et le rapport $CAC/C\bar{S}H_x$. Sur la Figure 3.35, le degré de gonflement est calculé à partir de la valeur maximale de la déformation (la phase du retrait) et de la déformation minimale (la phase du gonflement) à 16h où les courbes de déformation sont déjà stabilisées.



A partir de ces résultats, on remarque que l'expansion de la composition 75CAC/25P est la plus importante. Au contraire, le gonflement de la composition 90CAC/10A est le moins élevé. De façon générale, plus on augmente le rapport $\overline{C\bar{S}H_x}/CAC$, plus la quantité d'ettringite formée est importante, donc plus les mortiers sont soumis à l'expansion. On remarque également que l'ettringite formée dans les mortiers contenant l'anhydrite n'entraîne que peu d'expansion par rapport aux mortiers avec le plâtre.

- **Discussion**

Pour dépouiller plus en détail les résultats sur l'influence de l'ettringite sur la variation dimensionnelle des mortiers ettringitiques, une analyse croisée est réalisée entre l'évolution de signaux IR d'ettringite et le retrait endogène volumique en fonction du temps. Les analyses sont montrées sur la *Figure 3.36*.

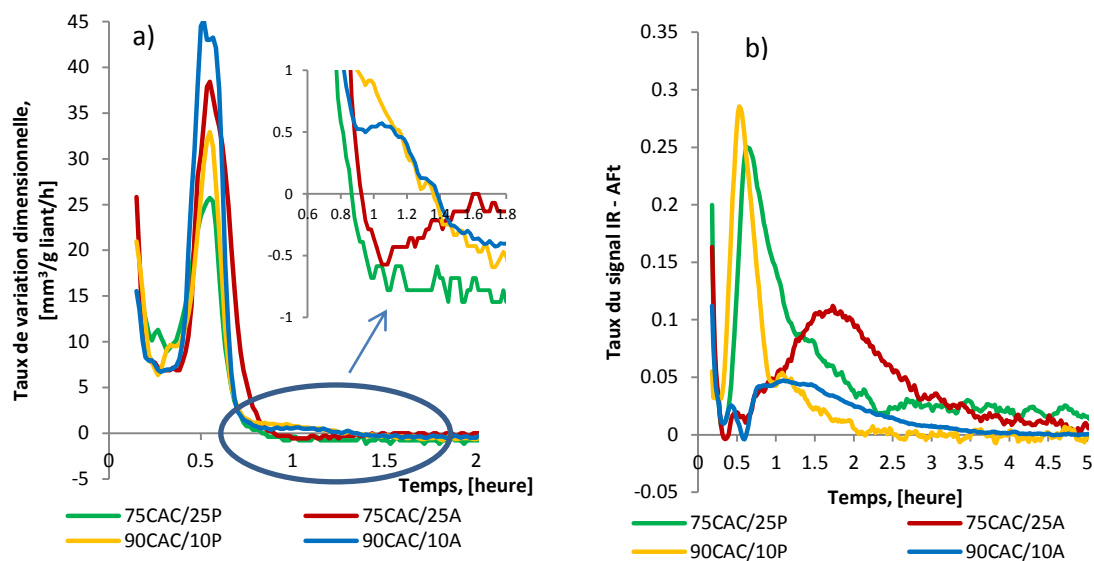


Figure 3.36 Vitesse de la déformation endogène volumique en fonction du temps
 a) Courbe de l'évolution de déformation endogène volumique
 b) Vitesse du signal IR de l'ettringite en fonction du temps

On constate sur *Figure 3.36.a* que les compositions $75\text{CAC}/25\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$ commencent à gonfler à partir de 0,9h ; alors que les compositions $90\text{CAC}/10\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$ gonflent plus tard, elles présentent toujours du retrait jusqu'à 1,3h. Il semble que la vitesse de la déformation volumique endogène en fonction du temps est compatible avec la vitesse du retrait chimique (les pics à environ 0,5h sur la *Figure 3.4*), ils diminuent après 0,5h du malaxage. Etant donné que le retrait chimique reflète également la cinétique d'hydratation, une baisse de la vitesse d'hydratation mènera à une diminution de la vitesse de déformation avec le temps. La phase de l'expansion endogène dans les compositions $75\text{CAC}/\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$ est facile à comprendre par le fait que la quantité d'ettringite augmente encore jusqu'à 24h. La question qui se pose ici est de savoir pourquoi les compositions $90\text{CAC}/10\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$ continuent à gonfler après 2h, alors que le signal IR nous montre que l'ettringite dans ces compositions n'augmente plus. C'est peut-être parce que l'ettringite a été formée en présence de chaux (dans le ciment) et existe alors sous forme colloïdale (**Mehta 1982**). Ces particules d'ettringite sont couramment désignées comme gel à grande surface spécifique, qui prend l'eau pour produire l'expansion par gonflement (**Mehta 1982, Cohen 1983**).

En ce qui concerne la cinétique, dans les deux compositions $90\text{CAC}/10\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$ et $75\text{CAC}/25\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$, comme prévu, plus la quantité initiale de sulfate de calcium est grande, plus le pic de formation de l'ettringite est large, ce qui signifie que la durée de la précipitation d'ettringite augmente évidemment avec la quantité de sulfate de calcium et

par conséquent, avec la quantité d'ettringite formée. De plus, la *Figure 3.36.b* montre que, pour la même quantité de sulfate de calcium ajouté, la durée du pic de la période de précipitation de l'ettringite dépend de la nature du sulfate de calcium, les compositions avec l'anhydrite ont le pic de l'intensité de l'ettringite moins important mais il est plus large que pour les compositions contenant le plâtre.

On constate également que la formation de l'ettringite dans la composition 90CAC/10A n'est pas très remarquable, tandis que la composition 75CAC/25A présente un pic entre 0,5-3h. C'est pourquoi, nous observons une diminution plus lente de la vitesse de déformation de la composition 75CAC/25A par rapport aux trois autres compositions après 0,5h du malaxage.

Sur la *Figure 3.36*, on observe aussi que la vitesse de précipitation de l'ettringite dépend fortement du type de sulfate de calcium ajouté. Si le plâtre est présent dans le mortier, l'ettringite précipite rapidement pendant les premières minutes de l'hydratation $CAC/C\bar{S}H_x$.

Cela explique la raison pourquoi la hauteur des pics de vitesse de déformation des mortiers contenant le plâtre est moins élevée par rapport aux compositions avec l'anhydrite (*Figure 3.36.b*) : la composition 90CAC/10A contient moins d'ettringite, donc le retrait est plus grand. Ceci pourrait résulter des concentrations de sulfate et de calcium supérieures menant à une plus grande sursaturation par rapport à l'ettringite dans les compositions contenant le plâtre. Ces conditions favorisent la nucléation de l'ettringite, et si plusieurs noyaux sont formés, la formation d'ettringite précoce pourrait être accélérée. Plus tard, la concentration en sulfate a diminué lorsqu'il n'y a pas plus de sulfate solide dans le mortier, la vitesse de la précipitation de l'ettringite commence à diminuer.

Comme les mortiers durcissent rapidement, des informations (en fonction du temps) concernant la relation entre la variation dimensionnelle et la microstructure sont masquées. Donc, on va évaluer cette relation en fonction du retrait chimique. Tout d'abord, les résultats de l'évolution de l'intensité de l'ettringite en fonction du retrait chimique sont présentés sur la *Figure 3.37*.

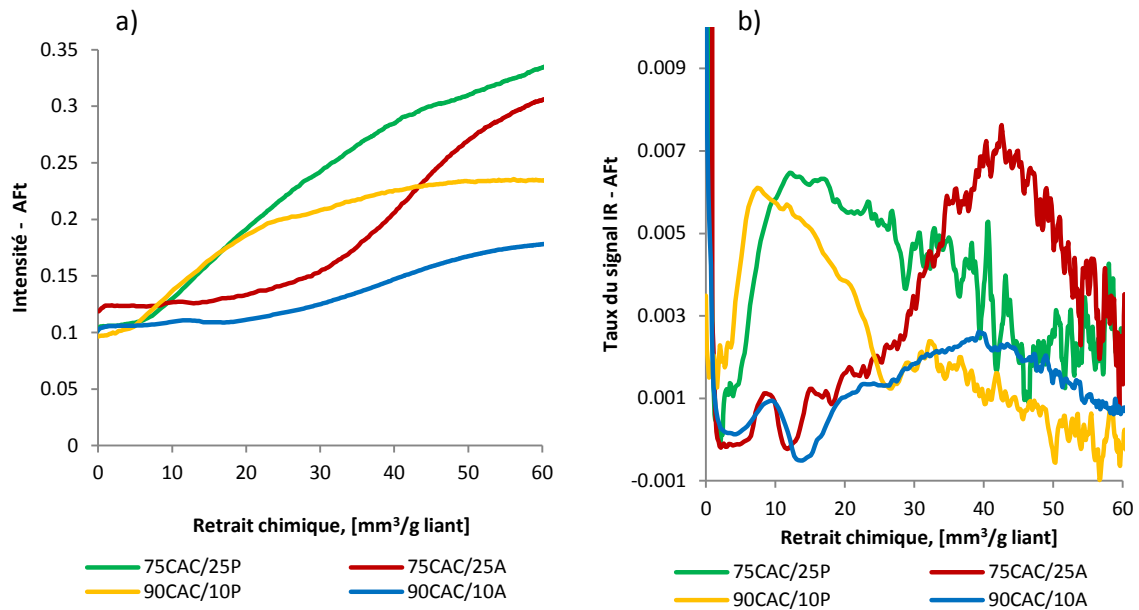


Figure 3.37 Intensité du signal IR de l'ettringite en fonction du retrait chimique
 a) Courbe de l'évolution de l'intensité de l'ettringite
 b) Taux de l'intensité de l'ettringite

Et la déformation endogène volumique et la vitesse de déformation en fonction du retrait chimique sont présentées sur la Figure 3.38.

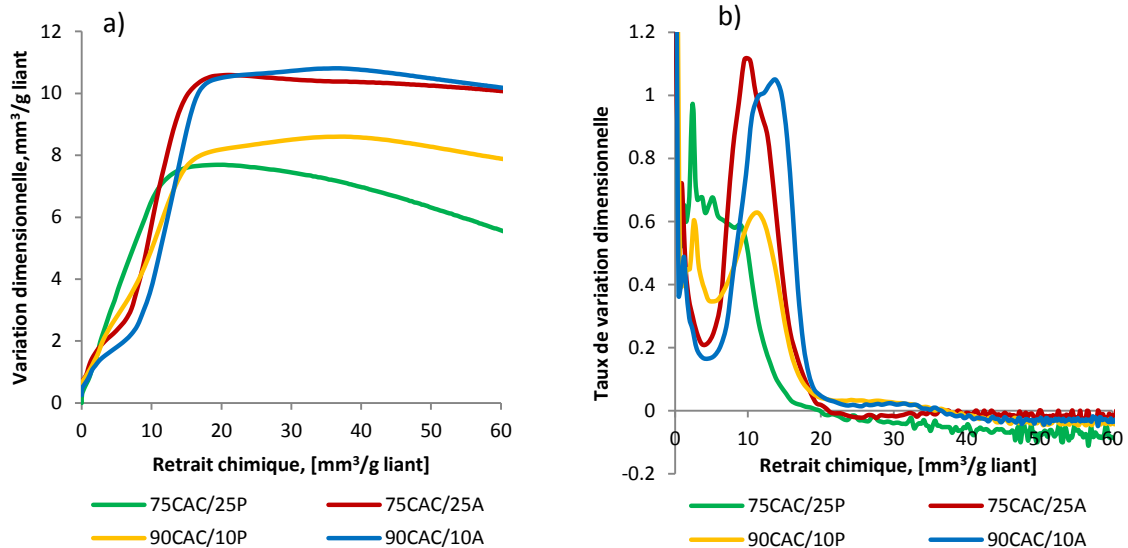
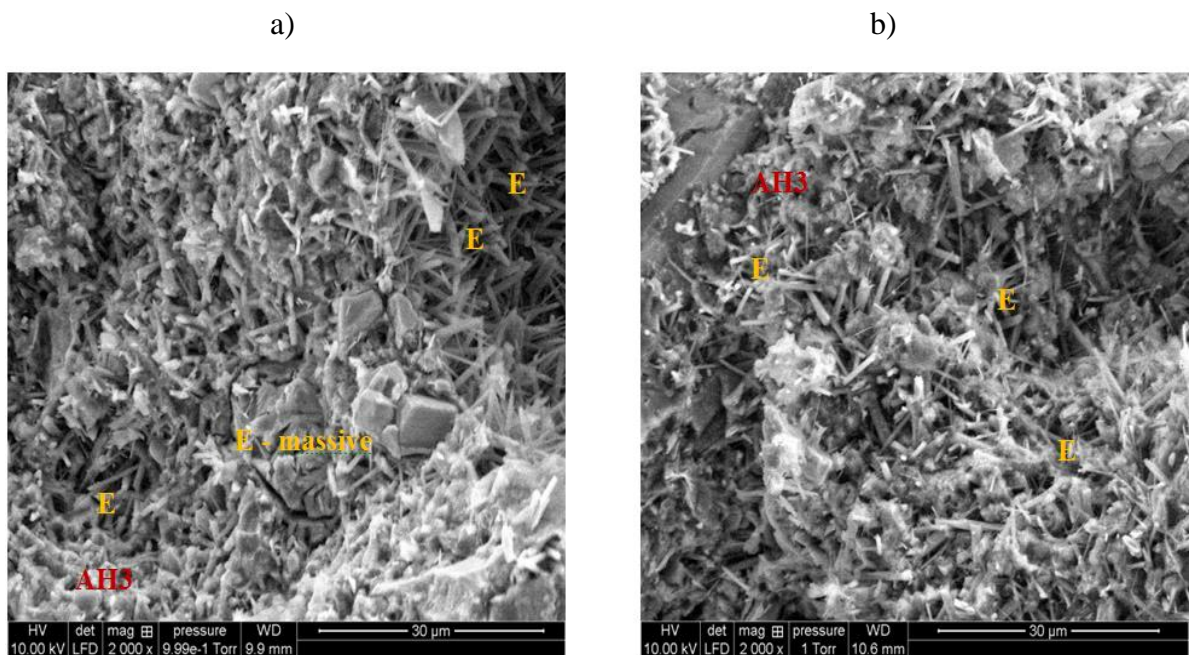


Figure 3.38 Vitesse de la déformation endogène volumique en fonction du retrait chimique
 a) Courbe de l'évolution de déformation endogène volumique
 b) Taux de déformation endogène volumique

Les résultats de la *Figure 3.37* sont en accord avec les résultats rapportés en fonction du temps qui montrent que le taux de précipitation de l'ettringite est plus élevé lorsque l'hémihydrate est utilisé comme source du sulfate de calcium par rapport à l'anhydrite. Pour une même valeur du retrait chimique, la vitesse de la formation de l'ettringite dans les compositions contenant le plâtre augmente très vite juste après le malaxage jusqu'au moment où le retrait chimique atteint $20 \text{ mm}^3/\text{g}$ liant. Avant $10 \text{ mm}^3/\text{g}$ liant, la variation dimensionnelle et le taux du retrait sur la *Figure 3.38* dans les compositions contenant le plâtre sont toujours plus élevés que ceux des compositions avec l'anhydrite.

Toutefois, au-delà de 10 et jusqu'à $20 \text{ mm}^3/\text{g}$ liant, cette tendance semble s'inverser : le taux du retrait dans le mortier contenant l'anhydrite devient plus élevé ; on remarque que quel que soit le degré d'hydratation, la vitesse du retrait endogène est moins importante pour des compositions qui contiennent plus de sulfate de calcium ou pour des compositions contenant le plâtre pour un même rapport $\text{CAC}/\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_x$.

Pour comparer les morphologies de l'ettringite formée au cours de l'hydratation et afin d'expliquer la différence de gonflement des mortiers conservés en condition endogène, le MEB est réalisé. L'échéance à 2h a été choisie car en condition endogène, elle correspond au début du gonflement des 4 mortiers. Suivant le type de sulfate de calcium et son dosage, la morphologie de l'ettringite formée à 2h est totalement différente.



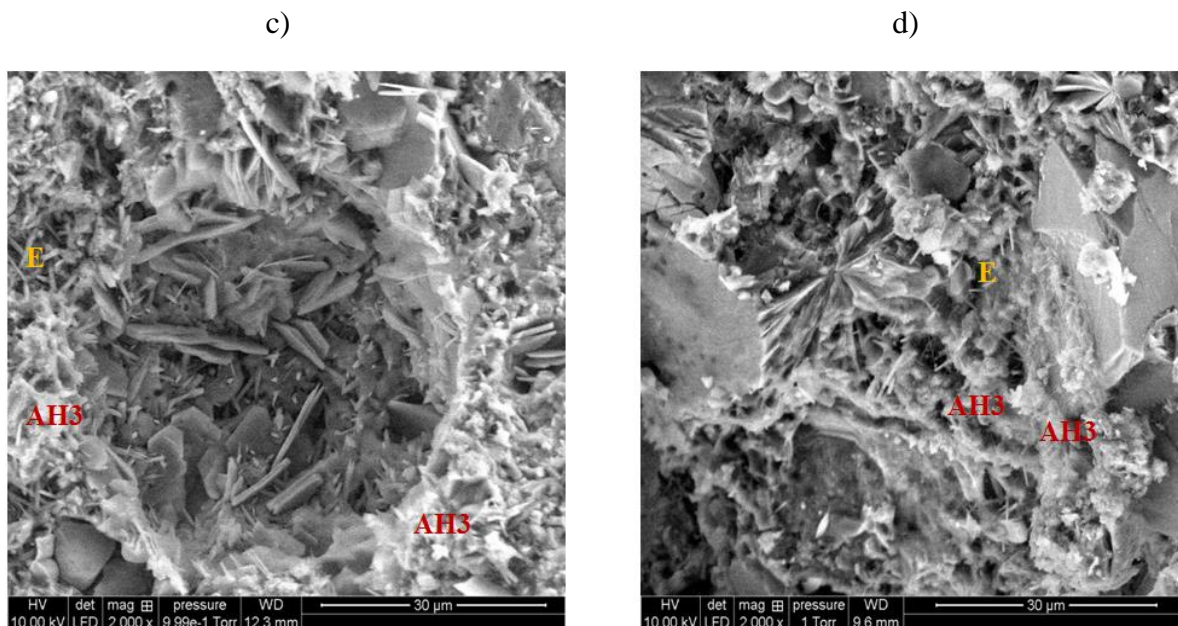


Figure 3.39 Observation au MEB des mortiers ettringitiques à l'échéance de 2h

a - Composition 75CAC/25P b - Composition 75CAC/25A
 c - Composition 90CAC/10P d - Composition 90CAC/10A

Avec les compositions $75\text{CAC}/25\overline{\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_x}$, l'ettringite est en forme d'aiguilles et de bâtonnets, elle se forme densément dans la matrice. C'est surtout avec la composition 75CAC/25P qu'on observe de l'ettringite massive, c'est la raison pour laquelle cette composition gonfle beaucoup plus que les autres compositions. La croissance des aiguilles et des bâtonnets dans la matrice engendre probablement des pressions de cristallisation pour l'expansion.

Avec les compositions $90\text{CAC}/10\overline{\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_x}$, l'ettringite est présente dans des proportions moins importantes par rapport aux compositions $75\text{CAC}/25\overline{\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_x}$. On observe qu'il y a beaucoup de l'AH₃ en forme de fleur avec des petites aiguilles de l'ettringite à côté. La composition 90CAC/10A contient moins d'ettringite, cela explique la raison pour laquelle cette composition gonfle moins par rapport aux autres compositions.

3.6.2 Evolution de la résistance avec des propriétés microstructurales

On rappelle que la résistance est le paramètre très important qui influence la durabilité du matériau. Dans la partie précédente, l'évolution de la résistance a été déterminée avec les différents types de sulfate de calcium et à différents rapports CAC/ $\overline{\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_x}$. Ce paragraphe a donc pour but d'étudier s'il y a une relation entre la résistance et les propriétés microstructurales ainsi que macrostructurales.

La *Figure 3.40* présente l'évolution de la résistance en fonction du retrait chimique.

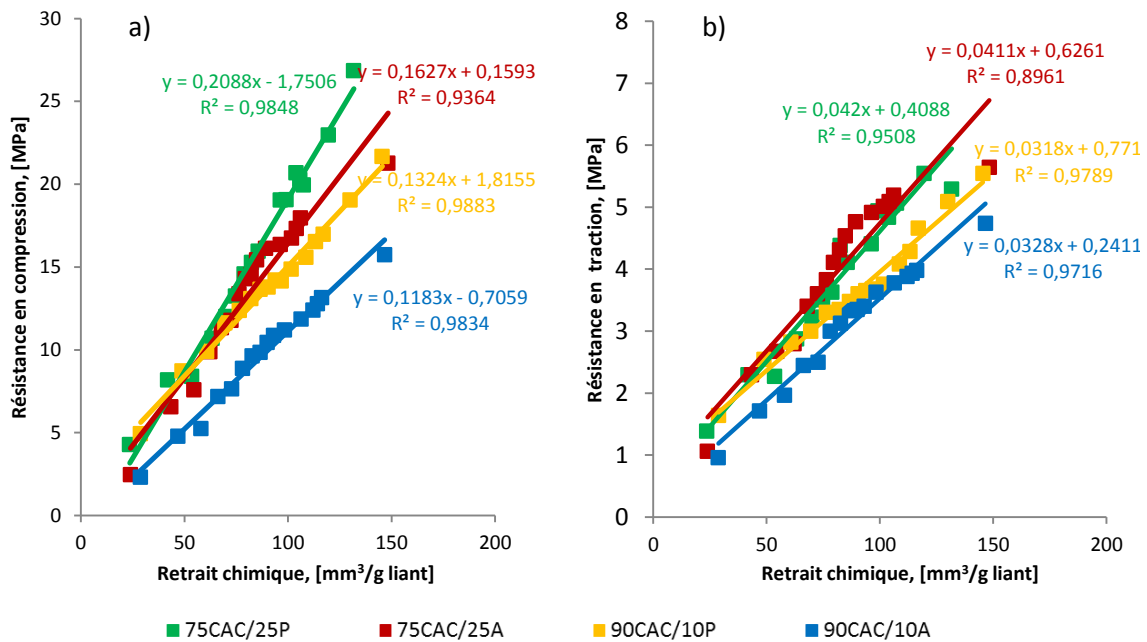


Figure 3.40 Résistance des mortiers ettringiques en fonction du retrait chimique.

a) Résistance en compression

b) Résistance en traction

A travers les résultats de la *Figure 3.40*, on remarque que la résistance augmente en fonction du degré de retrait chimique. Cette relation est assez linéaire. La résistance de la composition 75CAC/25P et de la composition 90CAC/10A sont respectivement la plus et la moins importante en fonction du retrait chimique. De façon générale, pour une même valeur du retrait chimique, la résistance des compositions 75CAC/25C \bar{S} H $_x$ est plus importante que celle des compositions 90CAC/10C \bar{S} H $_x$.

La relation entre la résistance et la porosité totale des mortiers ettringiques a été étudiée également et présentée sur la *Figure 3.41*.

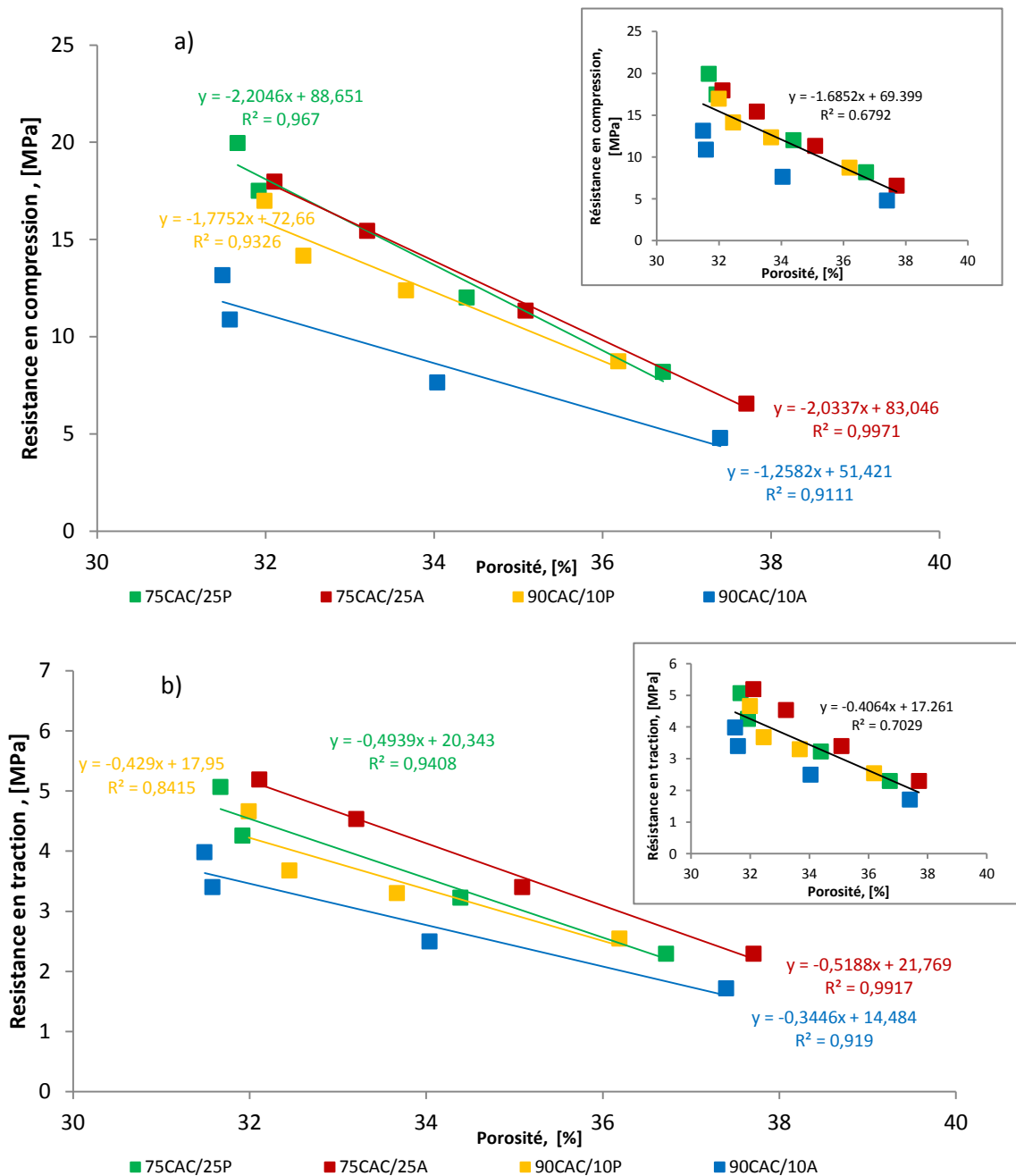


Figure 3.41 Relation entre la résistance des mortiers ettringiques et la porosité totale
 a) Résistance en compression
 b) Résistance en traction

Les résistances des mélanges avec différents types de sulfate de calcium à différents rapports CAC/C \bar{S} H_x sont assez linéaires avec la porosité totale. La résistance augmente lorsque la porosité diminue. L'augmentation du nombre d'hydrates au fil du temps (qui est traduit par l'augmentation de l'eau liée dans le matériau sur la Figure 3.42) entraîne le remplissage des pores dans la matrice et améliore la résistance. Ce constat correspond bien aux les résultats de la relation entre la résistance et l'eau liée.

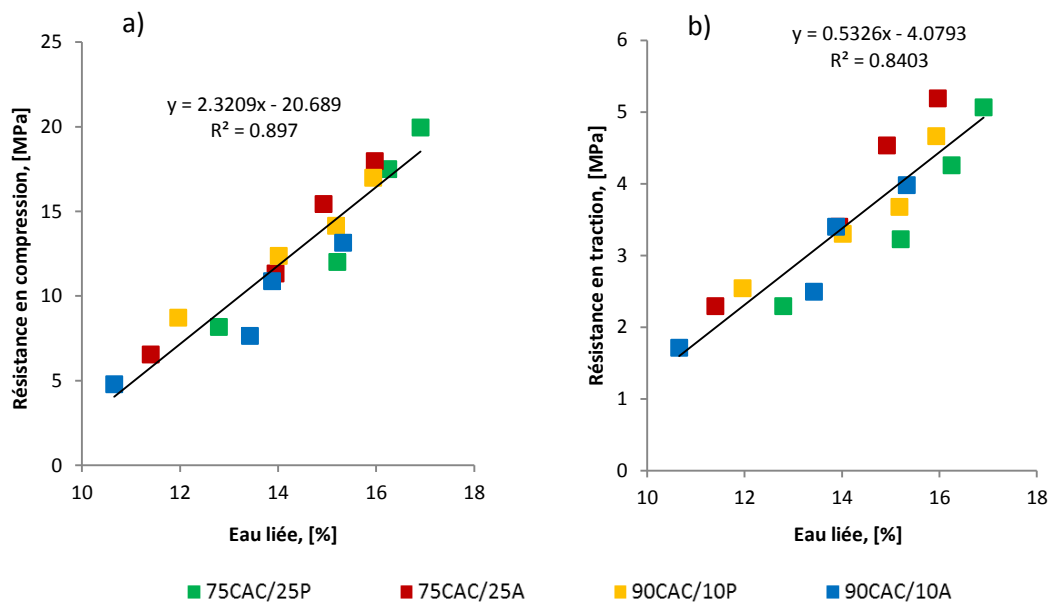


Figure 3.42 Relation entre la résistance des mortiers ettringiques et l'eau liée
 a) Résistance en compression
 b) Résistance en traction

On constate que pour une même valeur de la porosité, la résistance des compositions 75CAC/25C \bar{S} H_x est toujours plus élevée que celle des compositions 90CAC/10C \bar{S} H_x ; la résistance en compression de la composition 75CAC/25P est la plus importante, tandis que la résistance en traction la plus élevée est pour la composition 75CAC/25A. La composition 90CAC/10A a une résistance toujours moins élevée. On rappelle dans la partie précédente sur la porosité des mortiers [3.5.3] qu'il n'y a pas de différence flagrante de porosité totale pour les 4 compositions. La résistance des échantillons dans notre travail dépend donc de la distribution poreuse des mortiers concernant le diamètre moyen de familles principales des pores dans les mortiers. Nous retenons que le diamètre moyen de la famille principale à jeune âge de la composition 90CAC/10A est plus élevé comparé aux compositions 90CAC/10P, 75CAC/25A et à la composition 75CAC/25P (qui a le diamètre moyen de pore le moins important). Cela a provoqué la différence de résistance observée.

3.7 Variation dimensionnelle avec la microstructure dans des compositions non adjuvantés

Comme l'hydratation et la structuration des systèmes adjuvantés se déroulent vite, des pics des indicateurs de la cinétique d'hydratation sont proches l'un de l'autre ; donc pour bien observer les processus chimiques et physiques dans les mortiers ettringitiques, nous avons fabriqué une série d'échantillons sans adjuvants (ils ne contiennent pas l'accélérateur et le retardateur). Le but est de prolonger le temps de prise. Le processus d'hydratation sera ainsi ralenti pour favoriser une observation plus claire de la structuration et la relation entre le changement de microstructure et la déformation. Les compositions non-adjuvantées sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.1 Composition des mélanges ettringitiques non-adjuvantés

Nomenclature		Compositions non-adjuvantées			
		75CAC/25C $\bar{S}H_x$		90CAC/10C $\bar{S}H_x$	
		g	%	g	%
<i>LIANT</i> + <i>SQUELETTE</i>	CAC	167,0	24,33	200,4	29,20
	C $\bar{S}H_x$	55,7	8,11	22,3	3,25
	CEM I - 42,5	27,3	3,98	27,3	3,98
	Silice Filler calcaire Laitier	230	33,51	230	33,51
<i>ADJUVANTS</i>	Superplastifiant Agent de viscosité Agent anti-retrait	37,6	5,48	37,6	5,48
	Retardateur Accélérateur	-	-	-	-
	<i>Eau</i>	168,7	24,58	168,7	24,58
	<i>Eau/solide</i>	0,326			
	Total	686,3	100	686,3	100

Le protocole de malaxage des compositions non-adjuvantées est le même que celui des compositions adjuvantées, la seule différence est la non-introduction de l'accélérateur et du retardateur dans l'eau de malaxage.

Les indicateurs qu'on va suivre sont l'évolution de la déformation endogène (retrait volumique endogène), le retrait chimique et l'intensité du signal IR. Les résultats sont présentés sur la *Figure 3.43*.

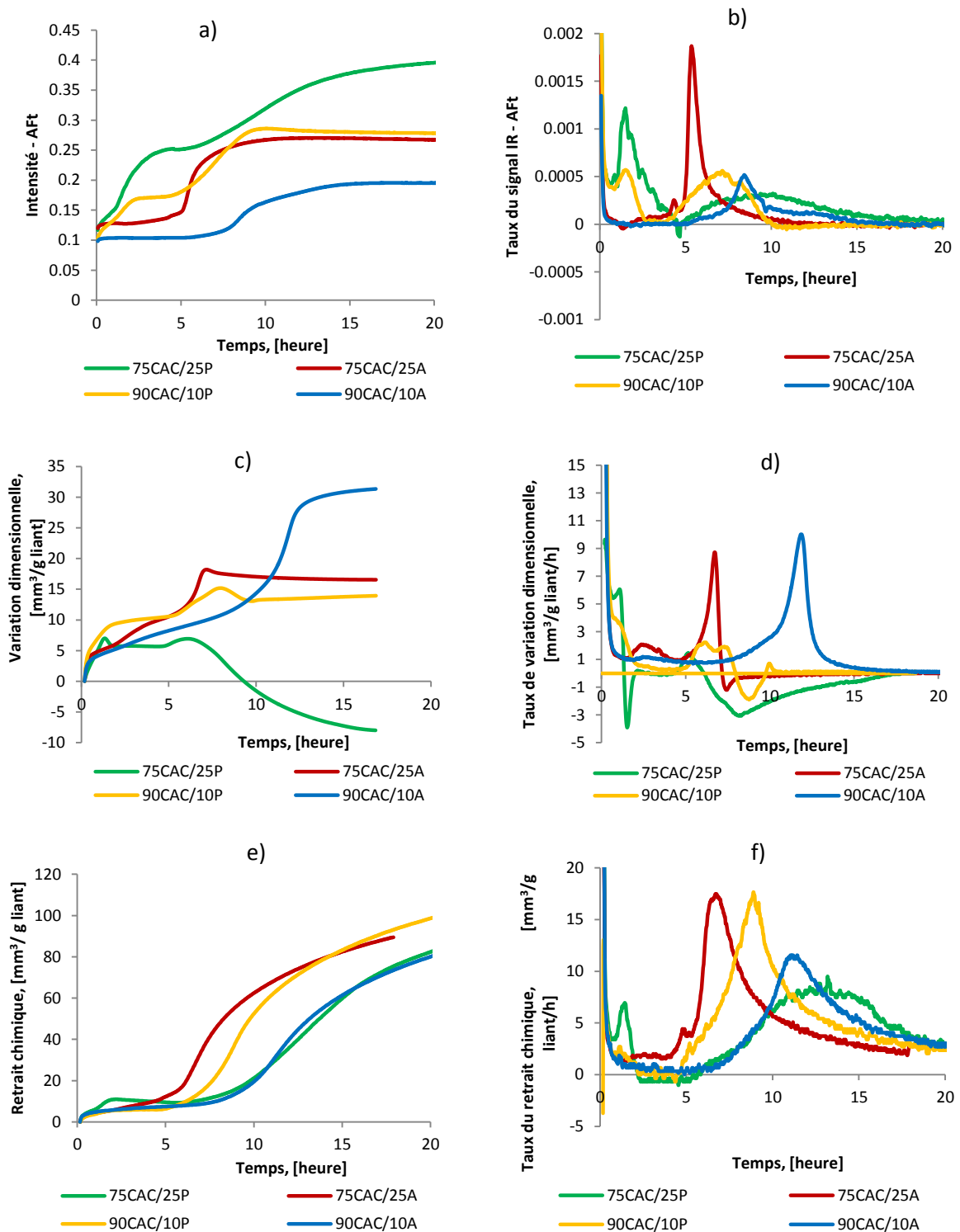


Figure 3.43 Evolution des caractéristiques microstructurales en fonction du temps.
a) Signal IR de l'AFt
b) Taux du signal IR de l'AFt
c) Variation dimensionnelle endogène
d) Taux de la variation dimensionnelle endogène
e) Retrait chimique
f) Taux du retrait chimique

Grâce aux des résultats de la *Figure 3.43*, nous avons une vision plus claire sur la relation de la formation l'ettringite avec la déformation endogène et le retrait chimique. Chaque propriété possède son propre pic qui reflète le changement de la microstructure évoluant avec le temps. Ces pics se produisent en même temps et sont en relation étroite les uns avec les autres (en fait, il y a un petit décalage entre les pics parce que l'environnement expérimental n'est pas le même tel que la température et l'humidité). Pour exploiter les résultats sur la *Figure 3.43*, nous avons divisé temporairement 4 composants étudiés en 3 groupes :

- + Groupe 1 : l'expansion est grande - composition 75CAC/25P ;
- + Groupe 2 : l'expansion se produit mais à petit ampleur - compositions 75CAC/25A et 90 CAC/10P ;
- + Groupe 3 : il y a seulement le retrait – composition 90CAC/10A.

Nous avons constaté que les deux compositions 75CAC/25P et 90CAC/10A ont le pic principal identifié par le retrait chimique qui se produit simultanément (à peu près de 10 à 12 h) mais elles présentent des déformations endogènes tout à fait différentes. Par conséquent, des résultats du retrait chimique ne peuvent pas nous aider à expliquer le mécanisme de déformation (contraction ou d'expansion) de l'échantillon mais ils ont été utilisés comme un outil pour étudier la cinétique d'hydratation de mortiers ettringitiques.

- Les pics du signal IR ont lieu en même temps que les pics du retrait chimique et du retrait endogène. En fait, les pics de signal IR se produisent un peu plus tôt que celles du retrait à cause de la surface des échantillons chauffée entraînant une accélération de la réaction, alors que le retrait endogène et le retrait chimique ont été testés dans l'eau à 20⁰C, donc la température affecte moins la cinétique. Sur la *Figure 3.43*, on trouve que les compositions contenant le plâtre α ont deux pics principaux : un pic avant 2 heures (en raison de la solubilité rapide du plâtre pour former du gypse et de l'ettringite – confirmé par les résultats DRX sur la *Figure 3.44*) et 1 grand pic survenant après 6 heures lié à la formation de l'ettringite, tandis que les compositions contenant l'anhydrite ont seulement 1 pic.

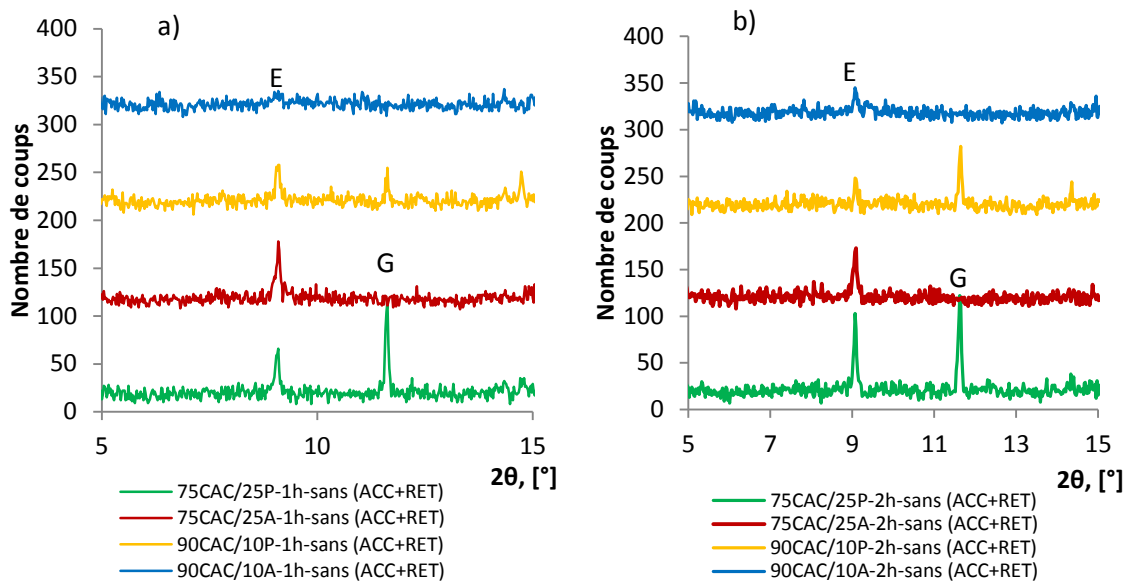


Figure 3.44 Diffraction DRX des 4 compositions sans accélérateur et sans retardateur (le pic de l'ettringite à $2\theta = 9,1^\circ$ et le pic du gypse à $2\theta = 11,6^\circ$)
a) 1h b) 2h

Au niveau de la déformation, nous constatons que la composition 75CAC/25P et la composition 90CAC/10A ont un pic correspondant à l'AFt à 1100cm^{-1} allant de 5 à 15h. Cependant il n'y a qu'une grande expansion pour la composition 75CAC/25P. Et pour la composition 90CAC/10A le retrait se produit toujours et aucune expansion n'a été observée à cause de l'ettringite en faible quantité. Par contre, les deux compositions 90CAC/10P et 75CAC/25A présentent approximativement la même intensité du signal IR. Cette intensité est plus élevée que pour la composition 90CAC/10A mais beaucoup plus faible que la composition 75CAC/25P. En conséquence, une petite expansion a été constatée dans ces deux compositions entre 7 et 8 heures après le malaxage.

Dans cette section, le but n'est pas la quantification de la quantité d'ettringite – quantité de gonflement, mais seulement pour expliquer les déformations entraînées par la microstructure dans les mortiers ettringitiques. Les résultats de cette expérience sont confirmés par les techniques de mesure en continu IR utilisés pour étudier la cinétique d'hydratation et la formation de produits d'hydratation des mortiers ettringitiques.

3.8 Conclusion

Nous pouvons caractériser la structuration des mortiers ettringitiques par le retrait (chimique et endogène), le dégagement de la chaleur isotherme et des propriétés rhéologiques. La structuration des compositions avec l'anhydrite se produit plus vite que

celle des compositions avec le plâtre : temps de prise plus court, évolution des modules G' , G'' et du retrait endogène plus rapide. La méthode proposée pour détecter la prise est basée sur la valeur maximale du module de perte G'' .

Le suivi de l'hydratation a été réalisé à partir de différentes techniques. Les analyses en DRX et en ATD-TG ont été comparées et confirmées par l'analyse infrarouge :

- La formation d'ettringite a été mise en évidence par les analyses DRX, ATD-TG et IR. Avec les mortiers $75\text{CAC}/25\overline{\text{C}\overline{\text{S}}\text{H}_x}$ l'ettringite se forme jusqu'à 24h après le malaxage, alors que l'ettringite dans les mortiers $90\text{CAC}/10\overline{\text{C}\overline{\text{S}}\text{H}_x}$ a été formée jusqu'après 5h de malaxage, et reste quasiment stable jusqu'à 24h. La quantité d' AH_3 formée dépend du rapport $\text{CAC}/\overline{\text{C}\overline{\text{S}}\text{H}_x}$, plus la teneur de CAC présente dans la composition est importante, plus la gibbsite a été formée.
- Pendant les premières 24h, les principaux hydrates formés dans les compositions $75\text{CAC}/25\overline{\text{C}\overline{\text{S}}\text{H}_x}$ sont l'ettringite et l' AH_3 . Alors que les hydrates des compositions $90\text{CAC}/10\overline{\text{C}\overline{\text{S}}\text{H}_x}$ sont l'ettringite, l' AH_3 , et l'hémicarboaluminate.

L'évolution de l'ettringite des signaux IR mesurée en continu correspond à l'instant où les courbes du retrait évoluent brutalement. Avec la même nature du sulfate de calcium, plus la quantité de sulfate de calcium est importante, plus le gonflement augmente et plus la durée de la précipitation d'ettringite augmente.

Les résultats du retrait endogène montrent également que quel que soit le rapport $\text{CAC}/\overline{\text{C}\overline{\text{S}}\text{H}_x}$, le retrait dans des compositions contenant l'anhydrite est toujours plus important que celui dans les compositions avec le plâtre ; à l'inverse, le degré de gonflement dans les compositions [CAC-plâtre] est supérieur à celui des compositions contenant l'anhydrite.

En comparant la résistance des 4 compositions, on peut conclure que l'augmentation de 10% à 25% de sulfate de calcium permet d'améliorer la résistance des mortiers ettringitiques quelle que soit la nature du sulfate de calcium.

La porosité totale des mortiers diminue vite jusqu'à 10h après le malaxage, puis elle baisse lentement. Le type de sulfate de calcium et le rapport $\overline{\text{C}\overline{\text{S}}\text{H}_x}/\text{CAC}$ n'influence pas la porosité totale mais influence la distribution poreuse.

CHAPITRE 4.

DURABILITE DES MORTIERS ETTRINGITIQUES

Ce chapitre est consacré à l'hydratation des mortiers ettringitiques à long terme. L'évolution de la microstructure et le comportement mécanique seront déterminés. De plus, on va envisager comment la condition de conservation (en endogène, au séchage et aux intempéries) influence la durabilité et la microstructure des échantillons ettringitiques par les mêmes techniques d'analyses utilisées au chapitre 3.

4.1 Evolution microscopique et macroscopique à long terme

4.1.1 Hydratation à long terme

Le suivi des diffractogrammes et des thermogrammes des mortiers ettringitiques a été poursuivi jusqu'à l'échéance de 330 jours. Les mortiers ont été caractérisés à 28j, 90j, 180j et 330j. Les résultats de l'évolution de la minéralogie entre 1j et 330j par DRX sont observés sur la *Figure 4.1* (seuls les résultats de la composition 75CAC/25P sont présentés dans cette figure, les trois autres sont en annexe **A.II**) et les résultats de l'analyse ATD-TG sont sur la *Figure 4.2*. Dans cette figure, des hydrates formés sont écrits en abrégé: 1-CA ; 2 – CA₂ ; E- ettringite ; A- AH₃ ; H_c - hémicarboaluminate ; M_c – monocarboaluminate ; Q – Quartz ; C – Calcite ;

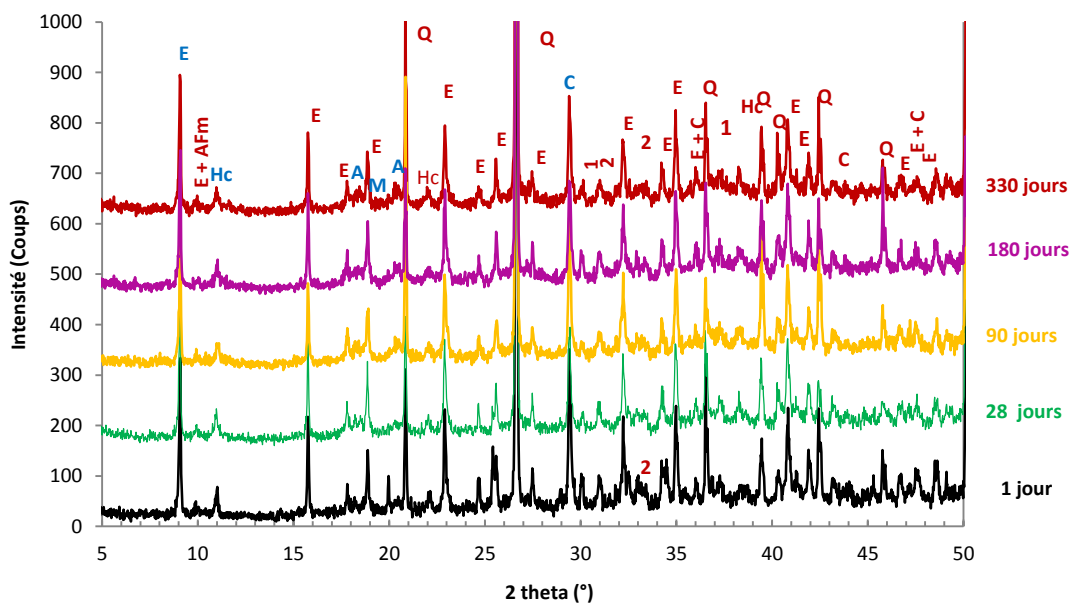


Figure 4.1: Diffractogrammes de la composition 75CAC/25P de 1j à 330j.

Les résultats des analyses de la diffraction des rayons X présentant les nombres de coups moyens des raies principales de l'ettringite ($2\theta = 9,11^\circ$), de l'AH₃ ($2\theta = 18,4 ; 20,3^\circ$), de l'hémicarboaluminate ($2\theta = 10,9^\circ$) et du monocarboaluminate ($2\theta = 11,6^\circ$) ont

été comparés avec les résultats de l'analyse ATD-TG en fonction de l'avancement de l'hydratation.

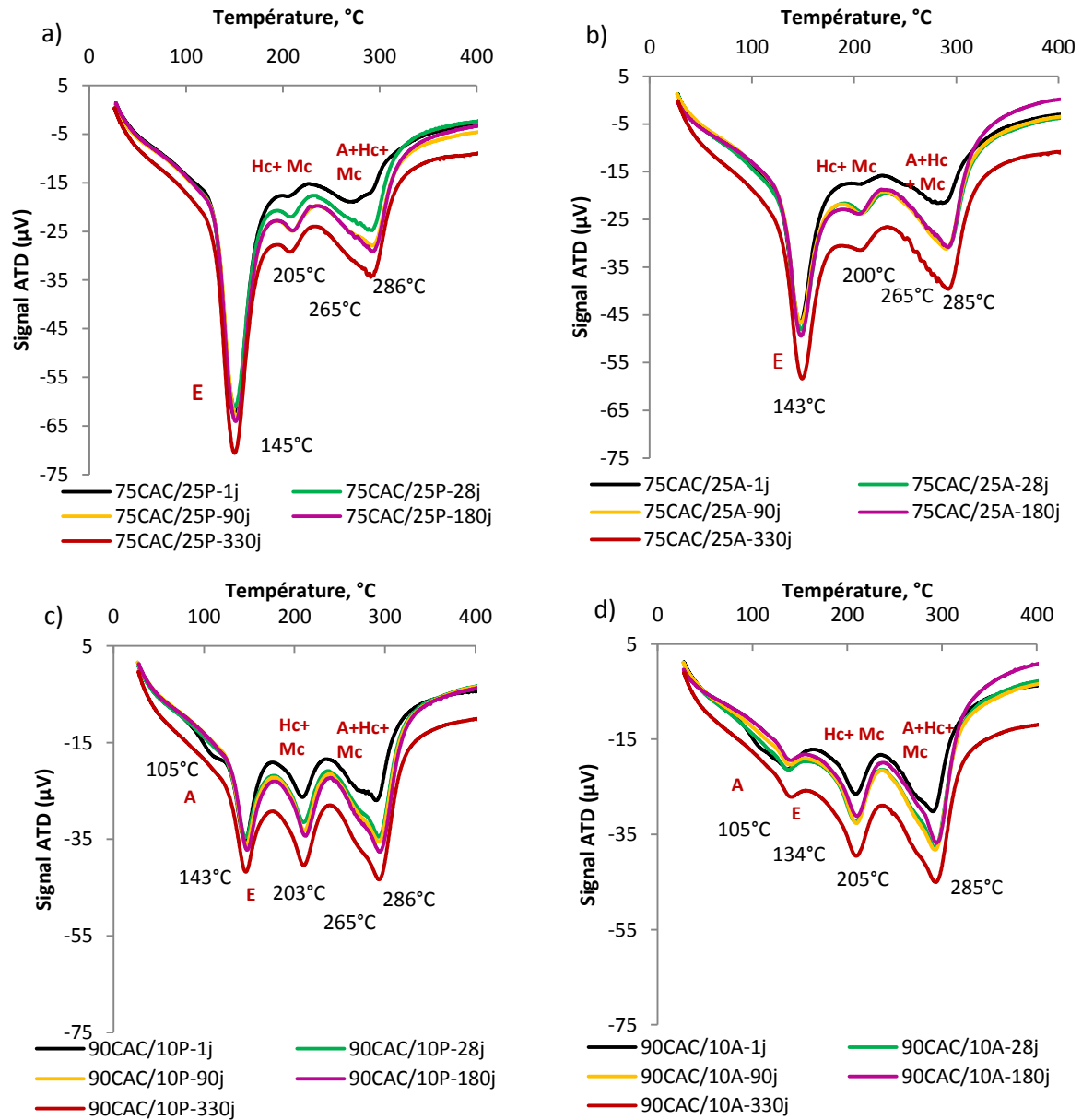


Figure 4.2 Analyses thermogravimétriques des mortiers de 1j à 330j
a) Composition 75CAC/25P b) Composition 75CAC/25A
c) Composition 90CAC/10P d) Composition 90CAC/10A

Pour évaluer l'hydratation des mortiers jusqu'à long terme, on va étudier tout d'abord l'évolution de la perte de masse de l'eau liée par la méthode ATD-TG. Ce qui est présentée sur la Figure 4.3.

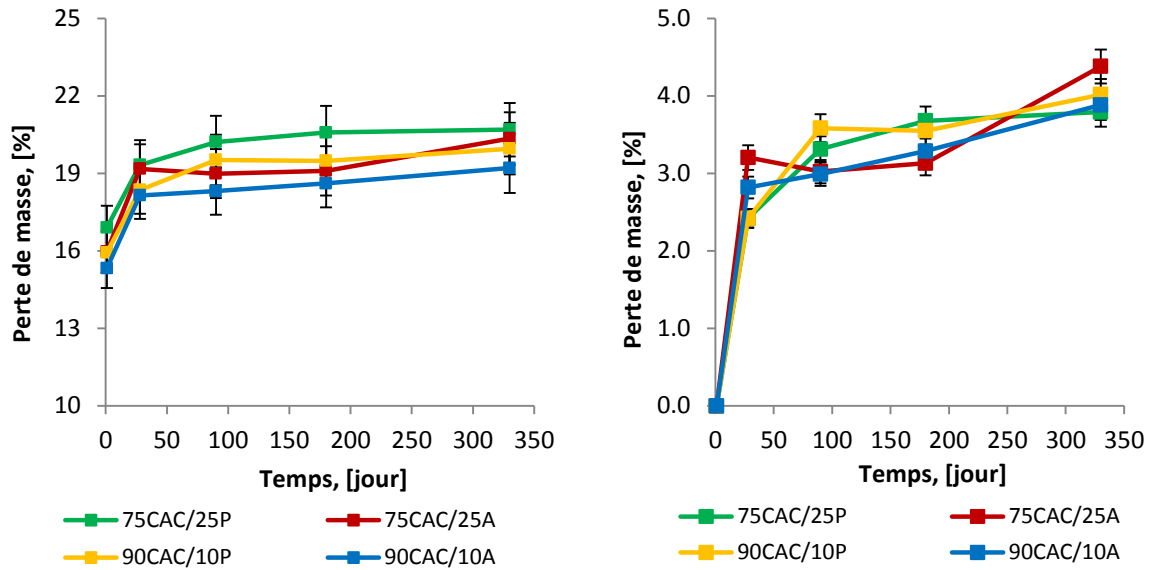


Figure 4.3 Evolution de l'eau liée dans les mortiers en fonction du temps de 1j à 330j

a) Quantité absolue d'eau liée de 1j à 330j

b) Normalisation de l'eau liée en fonction du temps par rapport à l'eau liée à 1jour

La quantité d'eau liée calculée à partir de la perte de masse des mortiers entre 27°C et 350°C des 4 compositions en fonction du temps montre que :

- Au niveau de l'analyse quantitative sur la *Figure 4.3a*, la quantité d'eau liée augmente rapidement jusqu'à 28j quel que soit la composition, puis augmente légèrement au-delà de 28 jours. En effet, le processus d'hydratation des mortiers avec le plâtre α continue encore à plus faible vitesse jusqu'à 90j. Au-delà de 90 jours (jusqu'à 330j) la quantité d'eau liée dans les compositions contenant le plâtre évolue légèrement. Alors que l'eau liée des mortiers avec l'anhydrite n'évolue quasiment pas entre 28 j et 180j. Cependant au-delà de 180j on constate une évolution plus élevée de l'eau liée sur la composition 75CAC/25A. La quantité d'eau liée dépend aussi de la nature et du dosage de sulfate de calcium: la composition 75CAC/25C $\bar{S}H_x$ contient plus d'eau que la composition 90CAC/10C $\bar{S}H_x$. Avec le même rapport CAC/C $\bar{S}H_x$, la composition avec le plâtre α a une quantité plus importante d'eau liée que la composition avec l'anhydrite.

Par contre, l'analyse qualitative sur la *Figure 4.3.b* de l'évolution de l'eau liée en fonction du temps par rapport celle à 1 jour montre qu'il n'y a pas de différence remarquable de l'eau liée pour les 4 compositions. De 1 jour à 28 jours, la quantité d'eau liée augmente environ de 2,5-3%, mais à 330j, la quantité d'eau liée gagne seulement 1% de plus par rapport à 28j.

Pour avoir des informations plus détaillées, l'évolution des hydrates principaux a été envisagée et est basée sur les résultats de l'analyse de DRX et l'ADT-TG. Tout d'abord, l'évolution de l'ettringite à long terme est montrée sur la *Figure 4.4*.

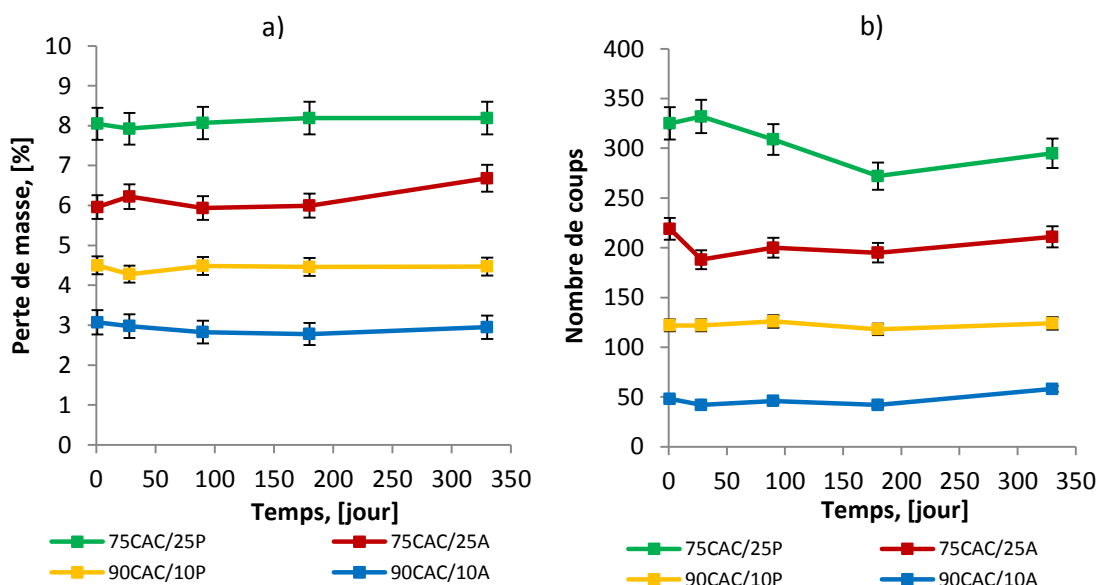


Figure 4.4 Evolution de l'ettringite des 4 compositions
 a) Analyse par DTA-TG de 100 à 165°C b) Analyse par DRX au pic ($2\theta = 9.1$)

De façon générale, la quantité d'ettringite présente dans les mortiers correspond bien aux résultats du suivi de l'ettringite obtenus par DTG et par DRX. Il n'y a pas de différence flagrante pour cet hydrate en fonction du temps. Avec la méthode ATD-TG, la quantité d'ettringite dans les compositions contenant du plâtre α est stable jusqu'à 330j. Par contre, l'intensité d'ettringite déterminée par DRX dans la composition 75CAC/25P diminue légèrement. Cela peut être dû à une altération de l'ettringite par carbonatation : l'ion SO_4^{2-} peut être remplacé par CO_3^{2-} provenant de la calcite (Pöllmann et al. 1990), ce qui fait diminuer le nombre de coups de l'intensité. Alors qu'une croissance légère de la quantité d'ettringite dans les compositions contenant l'anhydrite surtout dans la composition 75CAC/25A a été observée à 330j.

La *Figure 4.5* nous donne des informations sur l'évolution de l' AH_3 obtenue par ATD-TG et par DRX en fonction du temps.

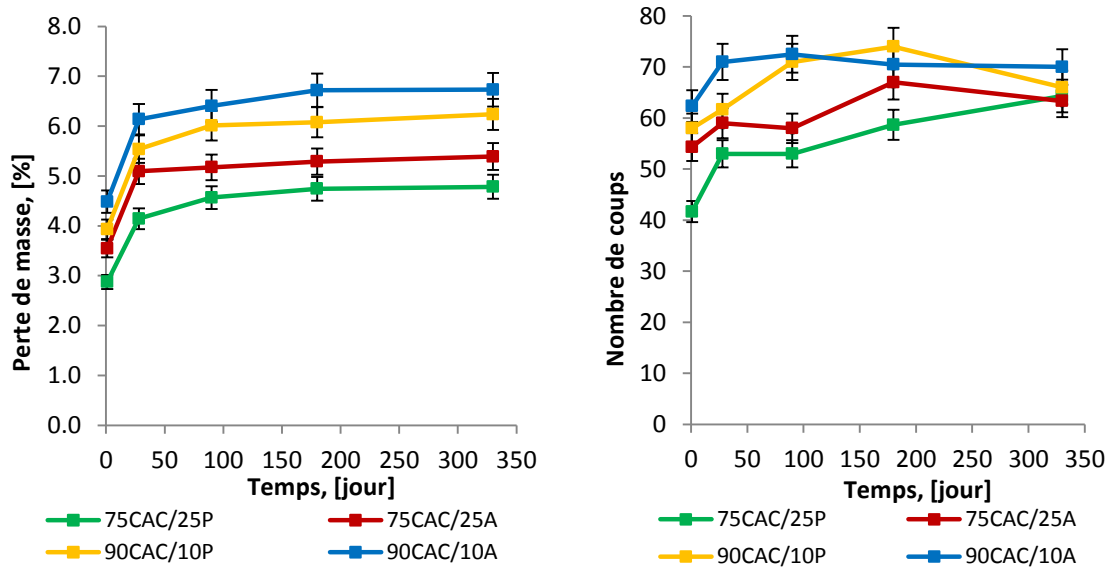


Figure 4.5 Evolution de l'AH₃ des 4 compositions
 a) Evolution de l'AH₃ par DTA-TG au pic de 270 à 350^oC
 b) Evolution de l'AH₃ par DRX au pic 2θ= 18.4, 20.3^o

Comme attendu, à long terme, la quantité d'AH₃ va dépendre principalement de la quantité de CAC dans la composition. Au même rapport CAC/C \bar{S} H_x les compositions avec le plâtre α donne moins d'AH₃ par rapport aux compositions contenant l'anhydrite. On peut également remarquer l'évolution du carboaluminate par DRX au pic 2θ vers 10,9^o et 11,6^o montrée sur la Figure 4.6.

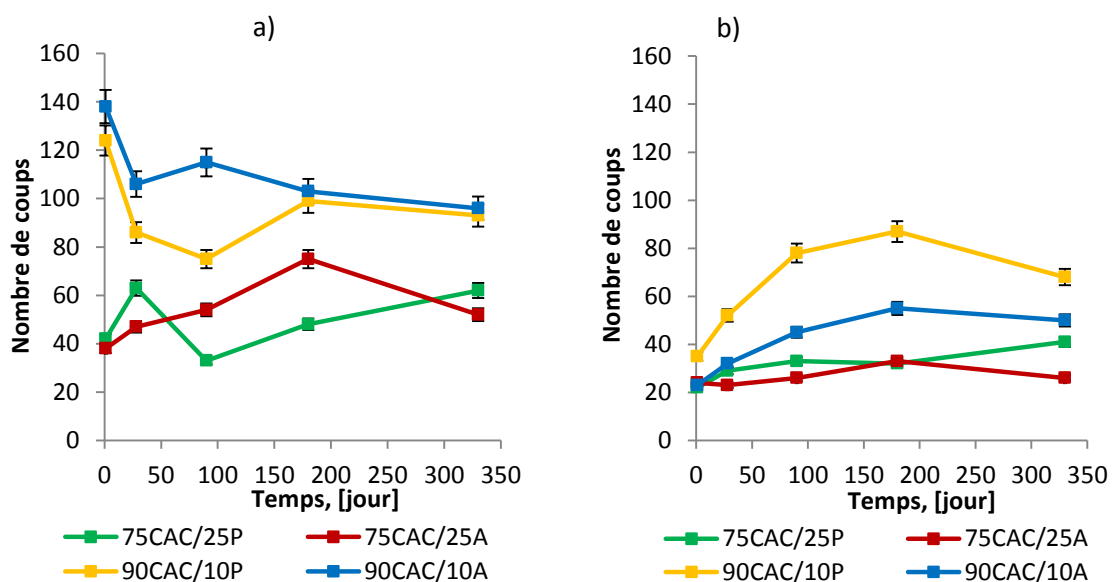


Figure 4.6 Evolution des phases carboaluminates de 1j à 330j
 a) Hémicarboaluminate
 b) Monocarboaluminate

On constate aussi la baisse de la quantité de calcite en fonction du temps jusqu'à 330j dans la *Figure 4.7*.

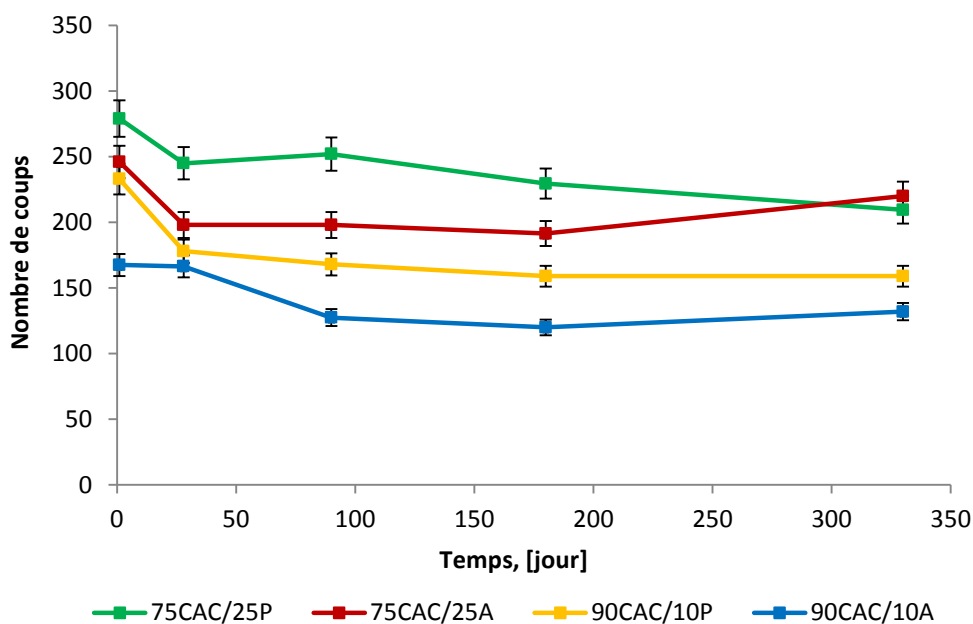


Figure 4.7 Evolution de la calcite de 1j à 330j au pic ($2\theta = 29.4^\circ$)

L'évolution du carboaluminate sur la *Figure 4.6* et la baisse de la quantité de calcite en fonction du temps jusqu'à 330j dans la *Figure 4.7* mettent en évidence encore une fois la réactivité de la calcite en présence du CAC. La cinétique de l'évolution de ces carboaluminates n'est pas facile à expliquer. Mais de façon générale, la quantité de carboaluminate de calcium dans les compositions 90CAC/10C $\bar{S}H_x$ est toujours plus élevée que celle des compositions 75CAC/25C $\bar{S}H_x$ au fil du temps. Il en est déduit que la quantité des phases carboaluminates dépend principalement du dosage en CAC dans les mortiers ettringitiques.

Les résultats de la *Figure 4.8* montrent l'évolution des hydrates se décomposant entre 165°C et 270°C.

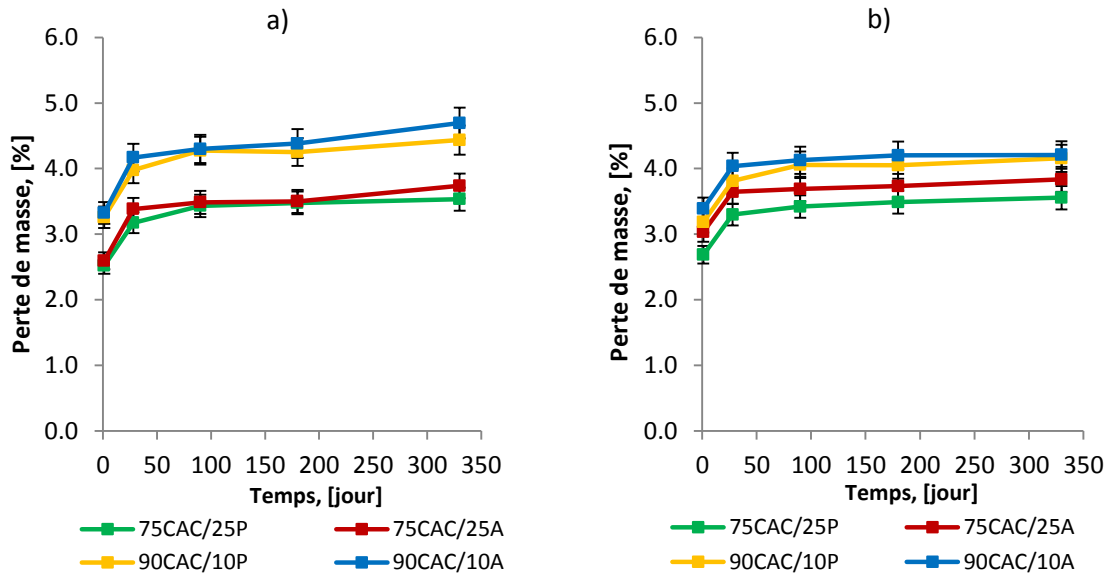
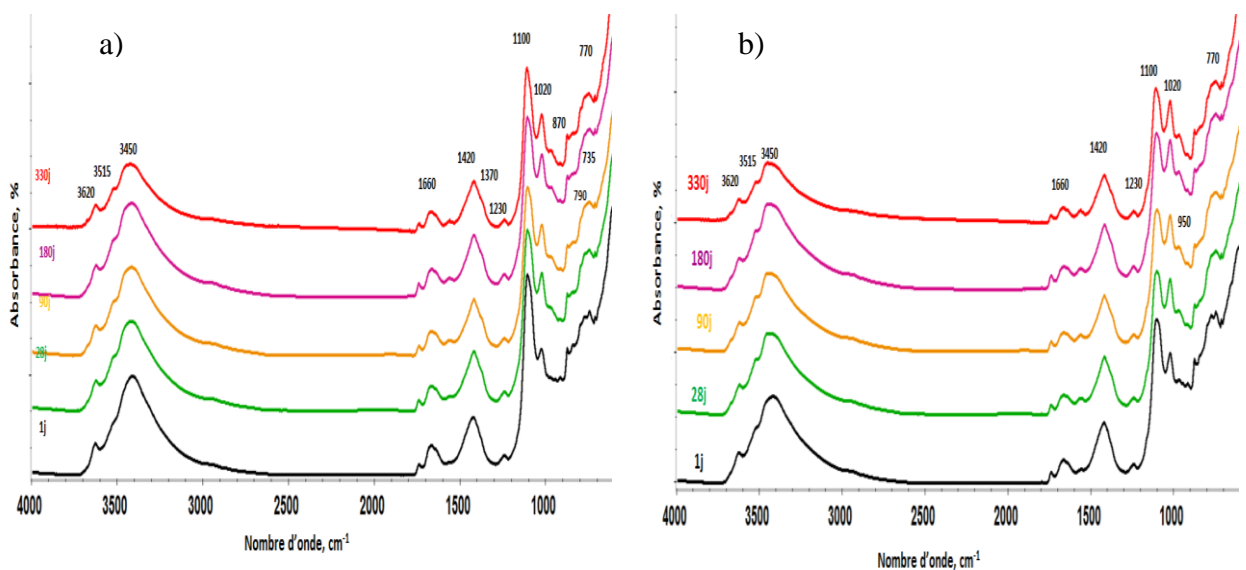


Figure 4.8 Evolution de la perte de masse de 165°C à 270°C
 a) Perte de masse de 165 à 220°C
 b) Perte de masse de 220 à 270°C

Les courbes de la perte de masse entre 165°C et 270°C correspondent à la décomposition des phases AFm telles que l'hémicarboaluminate, le monocarboaluminate et un peu de la solution solide de l'AFm. On constate que les phases AFm dans les compositions 90CAC/10C $\bar{S}H_x$ sont plus importantes par rapport aux phases présentes dans les compositions 75CAC/25C $\bar{S}H_x$, surtout des phases carboaluminates. Cela confirme les analyses par DRX de l'évolution des phases du carboaluminates sur la Figure 4.6.

Des analyses du signal IR des quatre compositions jusqu'à 330 jours en condition endogène ont été également effectuées pour confirmer les résultats des analyses en DRX et en ATD-TG. Les spectres IR des mortiers ettringitiques sont présentés sur la Figure 4.9.



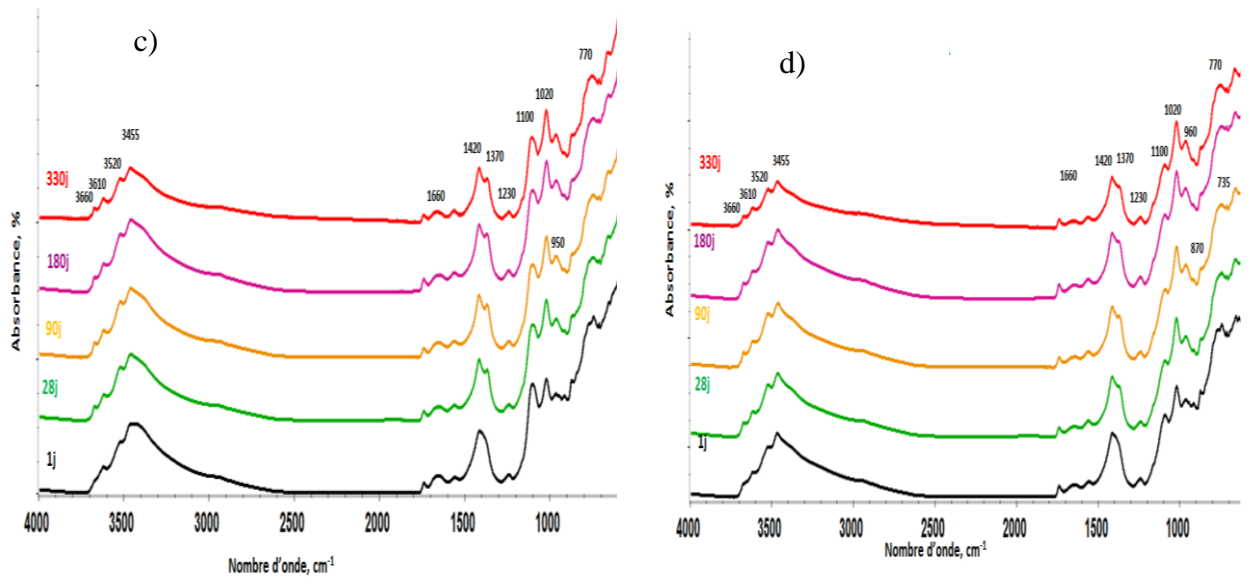


Figure 4.9 Spectres IR de 1j à 330j des échantillons ettringitiques
 a) Composition 75CAC/25P
 b) Composition 75CAC/25A
 c) Composition 90CAC/10P
 d) Composition 90CAC/10A

Les spectres IR d'un jour à 330j des mortiers ettringitiques montrent des informations importantes :

Aux grands nombres d'onde, des pics principaux de la gibbsite se situent principalement vers des valeurs proches de 3610, 3520 cm^{-1} , alors que le pic à 3660 cm^{-1} peut être attribué au carboaluminate ou à l'hydroxyde AFm-OH, et le pic à 3450 cm^{-1} correspond à l'ettringite.

Les spectres montrent la large bande de carbonate entre 1600-1300 cm^{-1} . Le groupe $\nu_3\text{-CO}_3^{2-}$ est centré à proximité de 1430 cm^{-1} pour toutes les compositions. En effet, avec les compositions 75CAC/25 $\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$ on ne voit clairement qu'un seul pic à 1430 cm^{-1} , le petit pic à côté vers 1370 cm^{-1} n'est quasiment pas marqué. Par contre on constate que pour les compositions 90CAC/10 $\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$, il y a deux pics vers 1430 cm^{-1} et 1370 cm^{-1} . Ce qui peut provenir de la réaction entre la calcite et le ciment d'aluminate de calcium pour former du carboaluminate comme déjà abordé dans la partie de l'hydratation à jeune âge. L'évolution du pic vers 3660 cm^{-1} peut-être en relation étroite avec le pic vers 1370 cm^{-1} . Les bandes de $\nu_1 - \text{CO}_3$ vers 870 cm^{-1} présentes dans les spectres des échantillons ne nous donnent pas assez d'information sur l'évolution de la calcite en fonction du temps. Le pic vers 665 cm^{-1} concerne également le carboaluminate formé pour distinguer les hydrates dans les compositions 75CAC/25 $\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$, et les compositions 90CAC/10 $\overline{\text{C}}\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}_x$.

Dans les spectres des échantillons, on observe également un épaulement qui correspond au ν_4 -carbonate vers les bandes à 713 et 700 cm^{-1} .

A 330j, la bande d'absorption de l'ettringite située près de 1110 cm^{-1} à long terme (28j jusqu'à 330j) est moins élevée que celle à un jour mais quasiment stable au fil du temps. Comme prévu, on peut remarquer que l'intensité de ce pic dans les compositions 75CAC/25C $\bar{\text{S}}\text{H}_x$ est plus importante que celle dans les compositions 90CAC/10C $\bar{\text{S}}\text{H}_x$. Cela correspond bien aux résultats DRX et ATD-TG observés dans la partie précédente. L'intensité du pic vers $1020, 955\text{ cm}^{-1}$ de l'AH₃ évolue continuellement jusqu'à 330j. Les compositions 75CAC/25C $\bar{\text{S}}\text{H}_x$ ont l'intensité de l'ettringite moins importante que celle de l'AH₃. Plus la quantité de CAC dans la composition est importante, plus l'intensité du pic d'AH₃ est élevée. Les compositions avec l'anhydrite donne plus d'AH₃ par rapport aux compositions avec le plâtre α à même taux C $\bar{\text{S}}\text{H}_x$ /CAC.

4.1.2 Porosité

Dans cette partie, on a évalué la porosité des mortiers ettringitiques de la fabrication jusqu'à 330j. Les échéances étudiées sont : 28 jours, 90 jours, 180 jours et 330 jours. Tout d'abord, les porosités totales des mélanges avec différents types de sulfate de calcium à différents rapports CAC/C $\bar{\text{S}}\text{H}_x$ sont présentées sur la *Figure 4.10*.

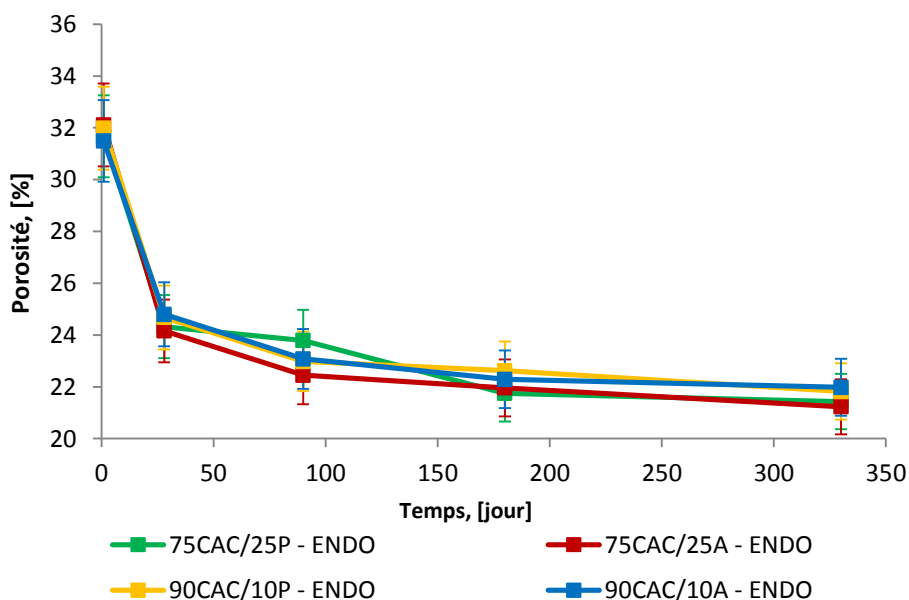


Figure 4.10 Porosité totale des 4 compositions aux différentes échéances

On constate, une diminution forte de la porosité totale d'un jour jusqu'à 28 jours pour les quatre compositions : de 32% (1 jour) à 22% (330 jours). On n'observe pas de différence entre les porosités totales enregistrées pour les quatre compositions. Donc,

compte tenu des barres d'erreur, la nature du sulfate de calcium et son dosage n'influence pas nettement la porosité totale. C'est pour cela que la distribution poreuse est envisagée sur la *Figure 4.11*.

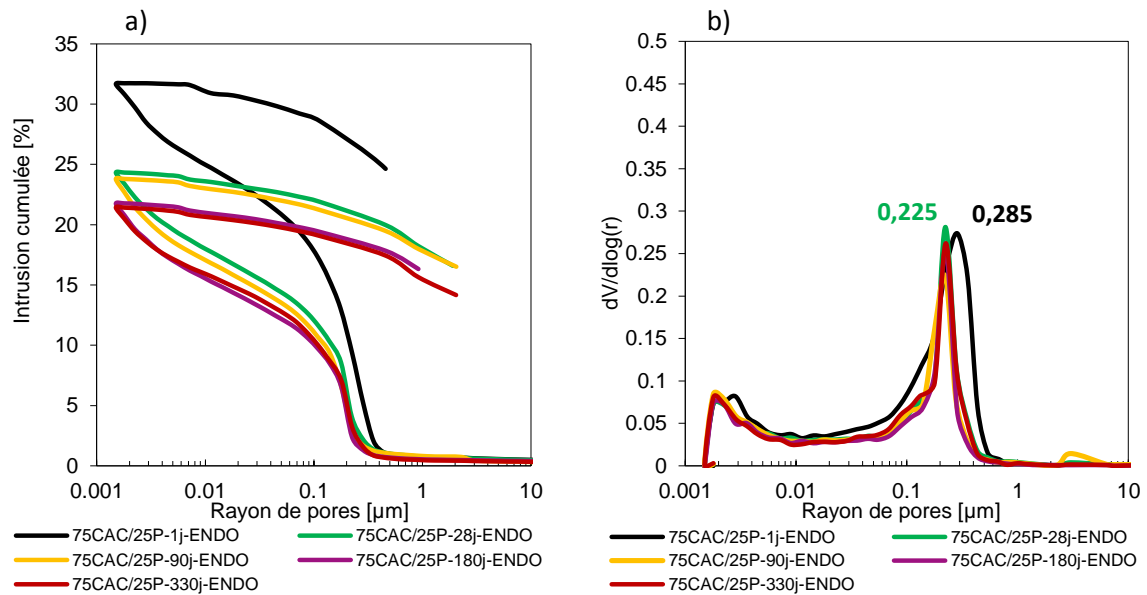


Figure 4.11 Distribution poreuse des 4 compositions en condition endogène de 1j jusqu'à 330j
 a) Porosité cumulée
 b) Distribution poreuse

La *Figure 4.11* présente la distribution cumulée des pores pour la composition 75CAC/25P (les trois autres compositions sont en annexe **A.III**). Comme attendu, cette distribution diminue avec l'avancement du processus de l'hydratation. En fonction du temps, la structure des pores de la matrice devient de plus en plus fine avec le vieillissement. Cette évolution est surtout visible entre un jour et 28 jours, le rayon maximum des pores rempli de mercure étant de plus en plus petit. De 28 jours jusqu'à 330j, la distribution des pores est quasiment stable.

Afin d'avoir plus d'informations sur l'influence du sulfate de calcium sur la porosité, la dérivée du volume d'intrusion de mercure en fonction des rayons des pores à 1 jour et à 330 jours est présentée dans la *Figure 4.12*.

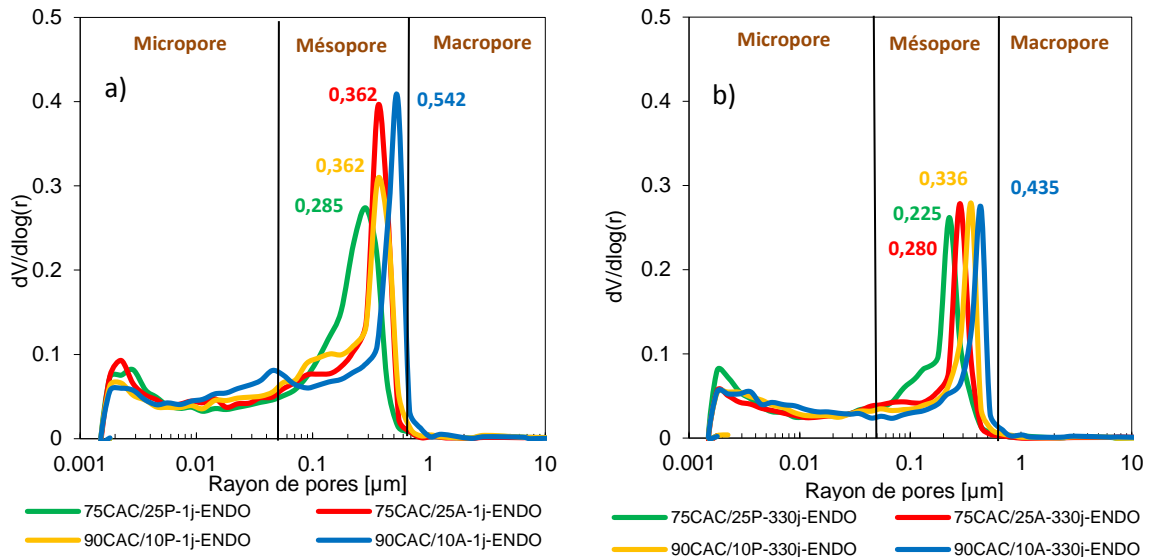


Figure 4.12 Comparaison de la distribution poreuse des 4 compositions
a) 1 jour et b) 330 jours

En fonction du temps, la distribution poreuse devient de plus en plus fine. On constate que la distribution des compositions 75CAC/25C $\bar{\text{S}}\text{H}_x$ est plus fine par rapport aux compositions 90CAC/10C $\bar{\text{S}}\text{H}_x$. Quelle que soit le rapport C $\bar{\text{S}}\text{H}_x$ /CAC, les compositions contenant le plâtre ont des pores plus petits que les compositions avec l'anhydrite. L'évolution des familles des pores (macropore, mésopore, micropore) a été calculée pour évaluer de développement de ces pores en fonction du temps. Elle est montrée dans la Figure 4.13.

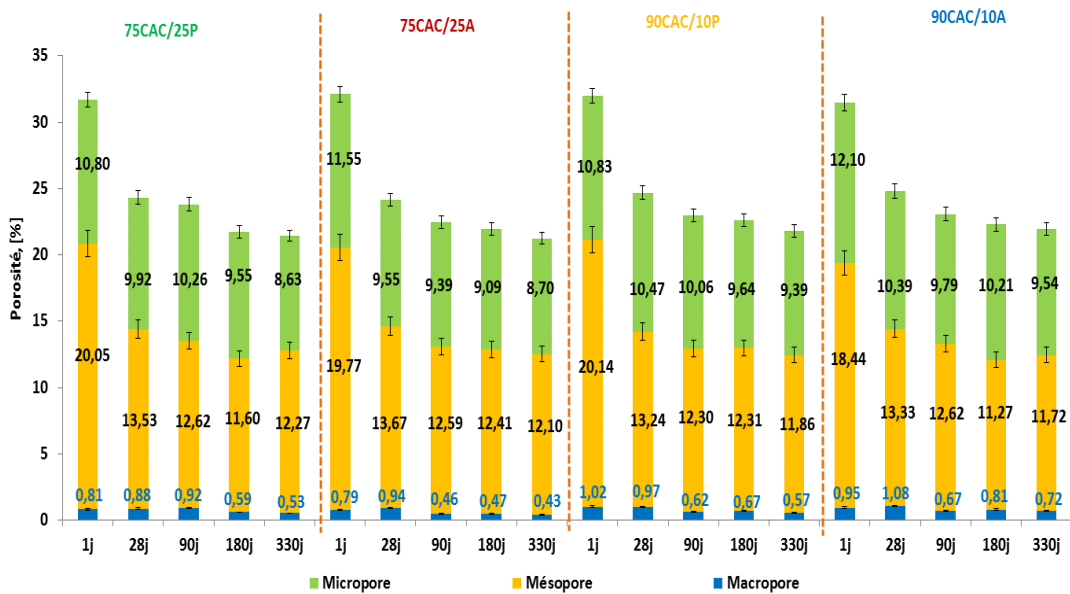


Figure 4.13 Evolution des familles des pores en fonction du temps

A partir des résultats de la *Figure 4.13*, on remarque que les mésopores diminuent fortement de 1 jour jusqu'à 28 jours pour les 4 compositions (les macropores et les micropores diminuent légèrement). Il semblerait qu'après 28 jours, la distribution est bien stable et on constate également que des compositions 90CAC/10C $\bar{S}H_x$ contiennent des mésopores moins importants et des micropores plus élevés que celles des compositions 75CAC/25C $\bar{S}H_x$. Cela peut s'expliquer par la formation d'une quantité plus importante des gels d'AH₃ dans les mélanges 90CAC/10C $\bar{S}H_x$.

Il semble donc qu'à long terme (330 jours) pour les 4 compositions étudiées, la famille des pores dépend plus du rapport CAC/C $\bar{S}H_x$ que de la nature du sulfate de calcium.

4.1.3 Résistance

La résistance jusqu'à 330 jours de 4 compositions en condition endogène est montrée sur la *Figure 4.14*.

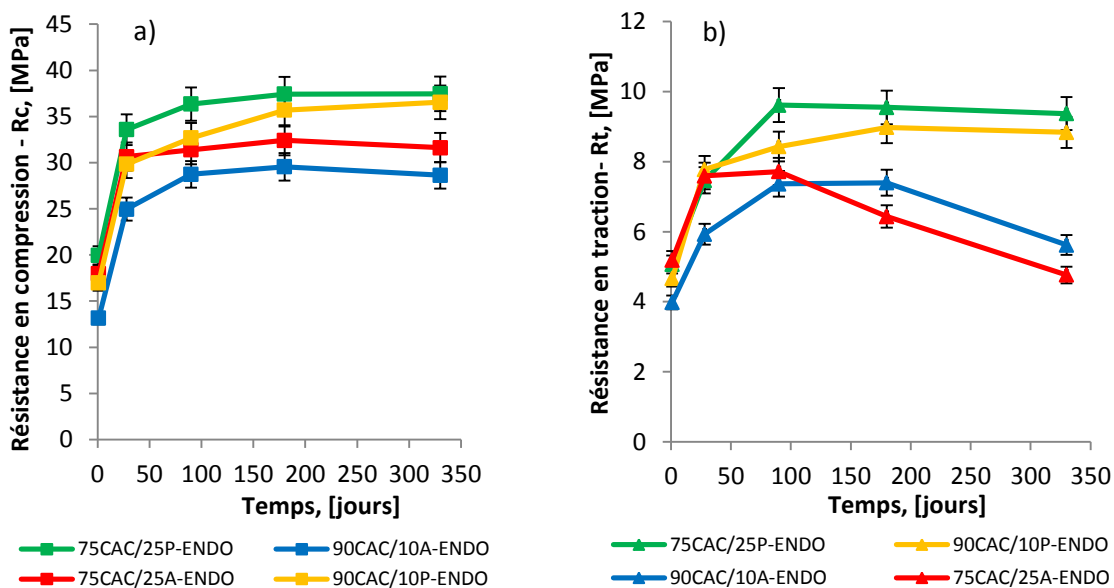


Figure 4.14 Evolution de la résistance des mortiers en condition endogène
a) Résistance en compression
b) Résistance en traction

À travers les résultats de la résistance sur la *Figure 4.14*, on constate des points marquants comme les suivants :

- Quelles que soient les compositions, la résistance en compression des 4 compositions augmente vite pendant les premiers 28 jours, puis elle évolue doucement jusqu'à 90 jours. Après 90 jours, le plateau de la résistance a été observé jusqu'à 330 jours

sauf pour la composition 90CAC/10P pour laquelle ce plateau se produit un peu plus tard, à 180 jours.

- La résistance de la composition 75CAC/25P est toujours plus importante que celle des 3 autres compositions. La composition 90CAC/10A possède la résistance la moins élevée, alors que les résistances des compositions 90CAC/10P et 75CAC/25A sont proches l'une de l'autre.

- La résistance en traction évolue de la même façon que celle en compression jusqu'à 330 jours pour les compositions contenant le plâtre. Cela a également été observé jusqu'à 90 jours pour les compositions avec l'anhydrite. Par contre, une chute de la résistance en traction après 90 jours pour des compositions contenant l'anhydrite a été observée : plus la quantité d'anhydrite augmente plus cette chute de la résistance en traction devient importante. Alors qu'on n'a pas observé la chute de résistance en compression pour ces deux compositions contenant l'anhydrite.

À part l'évolution de la résistance en fonction du temps, la relation de la résistance en compression avec d'autres propriétés telles que la quantité d'eau liée et la porosité totale a été également envisagée (pour la résistance en traction par flexion, comme la chute de la résistance en traction s'est produit dans les compositions contenant l'anhydrite, le résultat sur la relation entre la résistance en traction avec la quantité d'eau liée et la porosité totale n'est pas flagrant, donc il n'a pas été montré ici). Les résultats de ces relations sont montrés sur la *Figure 4.15*.

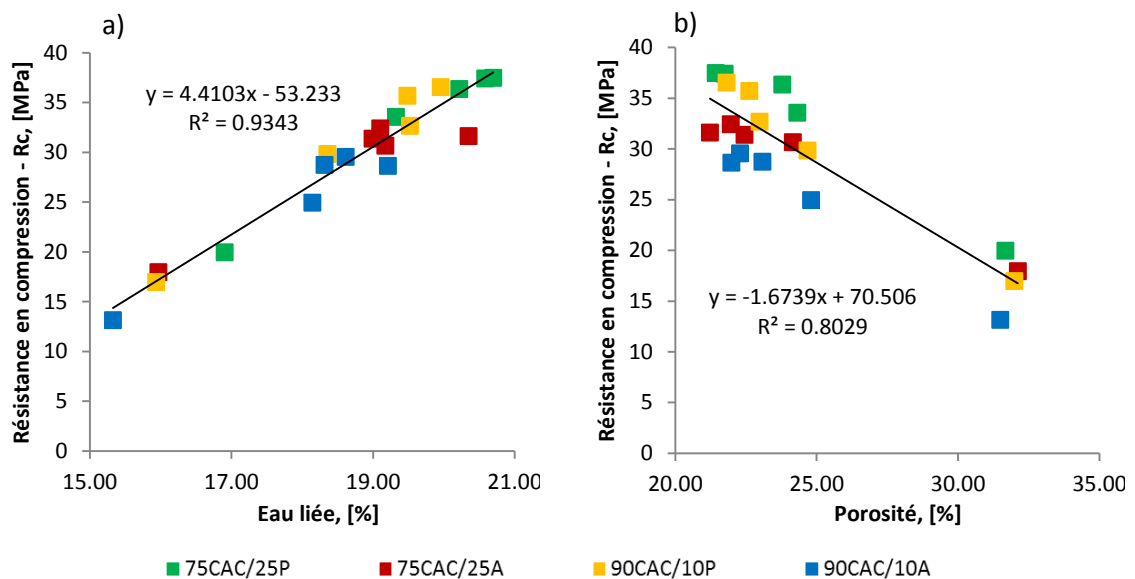


Figure 4.15 Relation entre l'eau liée et la résistance en compression des mortiers ettringitiques avec vieillissement

a) Relation de la résistance avec l'eau liée

b) Relation de la résistance avec la porosité totale

Ces relations sont assez linéaires, la résistance en compression augmente en fonction de la quantité d'eau liée ou diminue en fonction de la porosité. Il semble que la relation de la résistance en compression des mortiers ettringitiques avec la quantité d'eau liée est plus compatible que celle avec la porosité totale. Quelle que soit la composition, la résistance en compression dépend principalement de la quantité d'eau liée contenue dans la composition. Tandis que la relation entre la résistance en compression avec la porosité totale nous montre l'influence de la nature du sulfate de calcium utilisé : quelle que soit la valeur de la porosité, la résistance des compositions avec le plâtre est toujours supérieure à la résistance des compositions contenant l'anhydrite et, à même valeur de la porosité, la résistance des compositions 75CAC/25C \bar{S} H_x est toujours plus élevée que celle des compositions 90CAC/10C \bar{S} H_x.

4.2 Durabilité des liants ettringitiques en fonction de la condition de stockage.

4.2.1 Conditions expérimentales

Dans cette partie, la durabilité des liants ettringitiques dans différentes conditions de stockage a été étudiée. Le protocole d'essai est le suivant : Les éprouvettes une fois coulées sont conservées pendant 24h en endogène (20⁰C, HR 100%). Après le démoulage, les mortiers sont stockés dans trois conditions différentes :

- Première mode de conservation en endogène : les échantillons ont été stockés dans des sacs étanches dans une salle climatisée à 20⁰C, HR 50%.
- Deuxième mode de conservation à l'air : les échantillons ont été placés dans une salle régulée en température 20⁰C et en humidité 50%HR.
- Troisième mode de conservation en extérieur : Les éprouvettes sont stockées aux intempéries (à Lyon).

Afin d'identifier et de comprendre les mécanismes de dégradation potentiels des systèmes ettringitiques ternaires, différents tests et analyses ont été réalisés telles que la résistance, la porosité et les signaux infrarouges. Les résultats ont été analysés en fonction de la profondeur. En effet, on va étudier deux parties de l'échantillon : pour les échantillons stockés en endogène, des morceaux situés au cœur de l'éprouvette ont été prélevés pour les analyses. Par contre, pour les deux autres modes de conservation à l'air (en salle régulée et en extérieur), on a prélevé des échantillons sur la peau (l'épaisseur d'environ 5-7 mm à compter de la surface) et au cœur de l'échantillon.

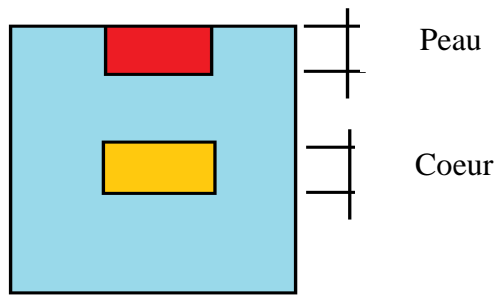


Figure 4.16 Position des prélèvements à analyser sur une éprouvette

4.2.2 Evolution des mortiers ettringitiques selon les différents modes de conservation

L'hydratation et la structuration des matériaux en général dépendent à la fois des constituants et des conditions de coulage et de stockage (température, humidité) où le matériau s'hydrate au fil du temps. Les liants ettringitiques n'échappent pas à cette règle. Une des problématiques dans la recherche des nouveaux matériaux est leur durabilité. Pour les liants ettringitiques, on s'intéresse au comportement et au changement de caractéristiques lorsque le liant ettringitique est conservé aux intempéries. Au début, on va faire le point sur les trois modes de conservation :

- Les échantillons en condition endogène (**ENDO**) (20°C) où l'eau introduite dans le mortier lors du coulage ne peut pas s'évaporer. Il n'y aura donc pas d'échange (eau et dioxyde de carbone) entre le mortier et l'air. Les échantillons ont été conservés en sac étanche pour d'éviter la carbonatation au jeune âge des liants ettringitiques et pour permettre une hydratation plus complète. Ces échantillons seront pris comme référence.
- Les échantillons au séchage (**SEC**) : les échantillons sont conservés dans une salle régulée en température (20°C) et en humidité relative (50%). L'eau libre partira de l'échantillon d'autant que l'humidité dans l'échantillon est toujours plus élevée que celle de la salle. Cette perte d'eau pourra entraîner une mauvaise hydratation du mortier et donc diminuer la quantité d'hydrates formés. De plus, l'eau évaporée va augmenter la porosité. Dans notre travail, on peut voir également s'il y a le problème de carbonatation de l'ettringite avec les mortiers ettringitiques conservés à 20°C et 50% HR.

- Les échantillons stockés aux intempéries (**INT**) : la surface exposée à une interaction directe avec le milieu environnant. Les conditions climatiques impliquent des changements irréguliers de température et d'humidité relative (cycles diurnes, les cycles saisonniers, l'effet des précipitations et de CO₂...).

La Figure 4.17 montre l'évolution de la masse des 4 compositions dans 3 conditions de conservation différentes. On constate que la perte de masse des compositions en endogène est presque nulle après 330j dans le sac étanche, environ 0,3- 0,6 %.

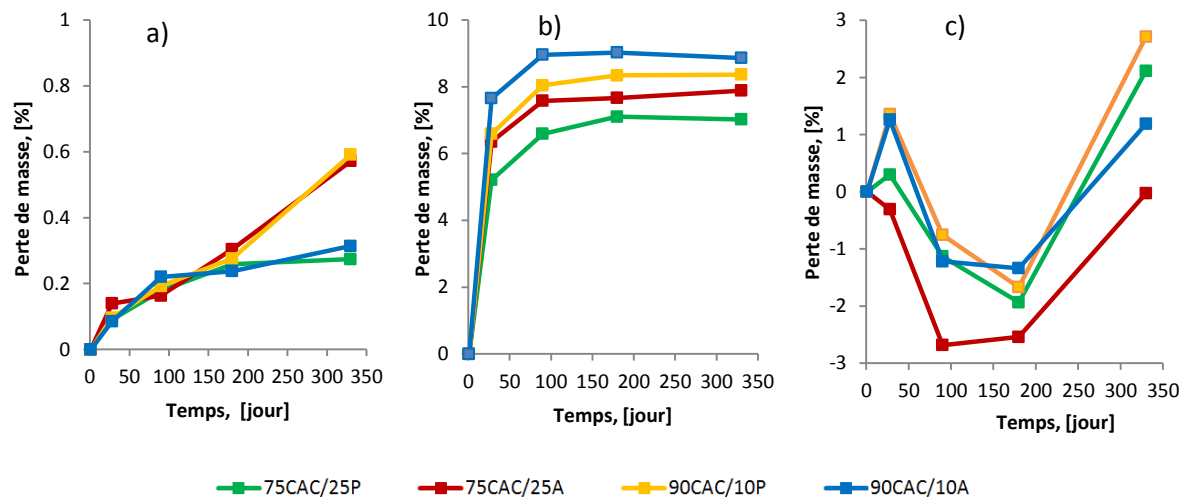


Figure 4.17 Suivi des masses des mortiers en fonction de la condition de conservation
a) En endogène b) Au séchage c) Aux intempéries

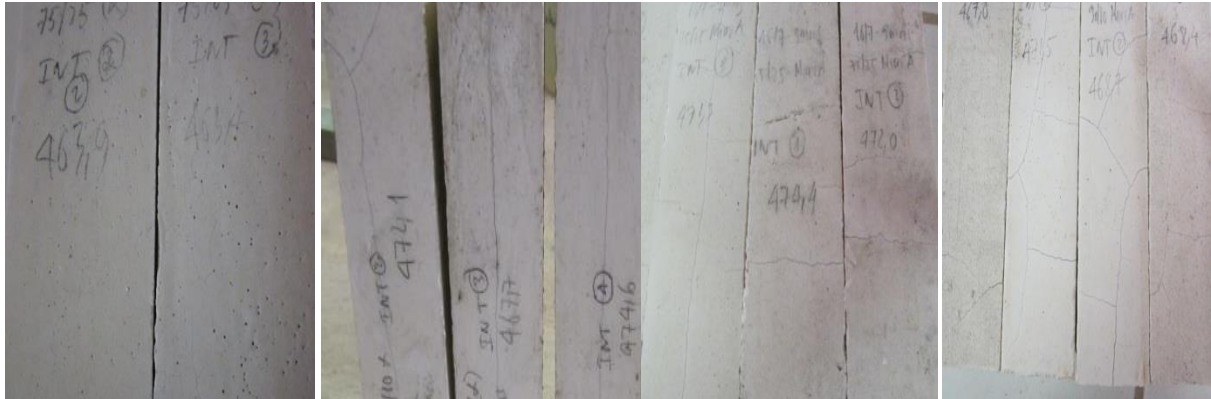
La diminution de masse des échantillons au séchage est beaucoup plus élevée qu'en endogène, elle atteint environ 7-9 % suivant la composition. On remarque bien que cette perte de masse a un lien avec la quantité d'eau liée dans les compositions. Plus la quantité d'eau liée existe dans les mortiers, plus la perte de masse est faible. Cette perte de masse est plus importante pendant les premières 90 jours, puis elle devient stable. Pour le cas aux intempéries, le changement du poids dans les échantillons dépend principalement de la météo, donc l'évolution de la perte de masse n'a pas beaucoup de signification.

4.2.3 Propriétés des mortiers en fonction des conditions de stockage

4.2.3.1 Observation des mortiers après vieillissement aux intempéries

L'objectif principal de cette étude est d'examiner l'influence du mode de conservation sur l'aspect des différents mortiers à base de liants ettringitiques en mettant l'accent sur la surface aux intempéries. La Figure 4.18 montre l'apparence de la surface exposée jusqu'à 330j, ce qui est une durée suffisante pour remarquer des différences entre les trois modes de conservation. Nous constatons que la surface des mortiers en condition

endogène ou au séchage est quasiment en bon état, on n'a pas trouvé de fissures formées jusqu'à 330j. Par contre, les échantillons aux intempéries (sauf la composition 75CAC/25P) ont présenté des fissures surtout les compositions avec l'anhydrite dont la composition 90CAC/10A fissure plus que la composition 75CAC/25A.



a) 75CAC/25P b) 75CAC/25A c) 90CAC/10P d) 90CAC/10A

Figure 4.18 Influence de vieillissement naturel sur l'apparence de l'échantillon après 330 jours

La question qui se pose est de savoir pourquoi il se forme des fissures pour les échantillons stockés à l'extérieur ? En effet, les échantillons aux intempéries subissent des changements soudains : lorsqu'il pleut, l'eau est absorbée à la surface des matériaux. Une partie de l'eau et de la vapeur se diffuse vers le cœur de l'échantillon et favorise l'hydratation plus tard tandis que le reste s'évapore. Le cycle "absorption - évaporation" se produit plusieurs fois et s'accompagne de variations dimensionnelles qui entraînent des contraintes causant des fissures. Ces fissures s'agrandissent en été à cause de la température élevée en favorisant la vitesse du transfert de l'eau. De plus, en hiver, il y a les cycles "gel-dégel" qui peuvent entraîner des fissures dues à l'eau piégée dans le matériau et qui gèle et gonfle.

4.2.3.2 Carbonatation

Il est généralement admis que l'ettringite se décompose en calcite, du gypse et de l'alumine par carbonatation, comme suit:



Le processus de carbonatation du liant ettringite, en fonction des conditions météorologiques, se produit de manière plus ou moins rapide selon les facteurs suivants.

- La concentration de CO₂ dans l'air : plus la concentration de CO₂ est élevée et plus la vitesse de carbonatation augmente. Les cristaux $\bar{C}\bar{C}$, $\bar{C}\bar{S}H_2$ et AH₃ formés par la

décomposition de l'ettringite (se trouvant dans les pores ou sur la surface du mortier) permettent d'éviter ou de limiter la carbonatation ultérieure.

- Les conditions météorologiques de forte pluie ou de neige et la fonte des neiges, favorisent la lixiviation. Le phénomène détruit la couche protectrice de mortier et augmente la carbonatation de l'ettringite.

Dans cette partie, nous estimons l'épaisseur de la carbonatation par la phénolphthaléine qui change de couleur (incolore à rose) à pH supérieur à 8,5 sur une surface fraîchement brisée de l'échantillon. Cette méthode permet de délimiter la zone non-carbonatée (rose) et la zone carbonatée (incolore). Elle est simple et très répandue dans le cas du ciment Portland. Pour le cas du liant ettringitique, des résultats (**Lamberet 2005**) ont montré que le test de la phénolphthaléine semble être pertinent et adapté aux systèmes ettringitique riches en CAC. Donc, on va utiliser cet indicateur dans notre étude. Les résultats d'évaluation de la profondeur de carbonatation par la phénolphthaléine des échantillons à l'échéance de 330j sont présentés sur la *Figure 4.19*.

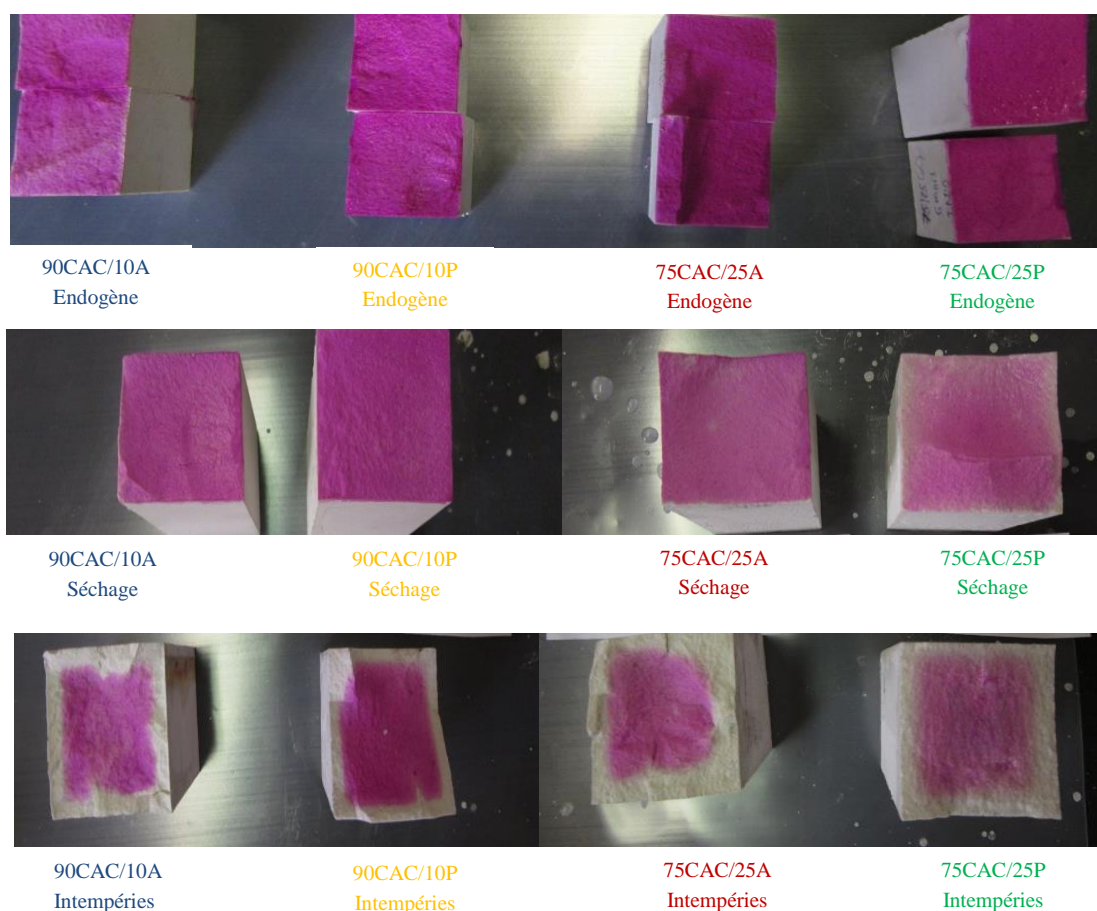


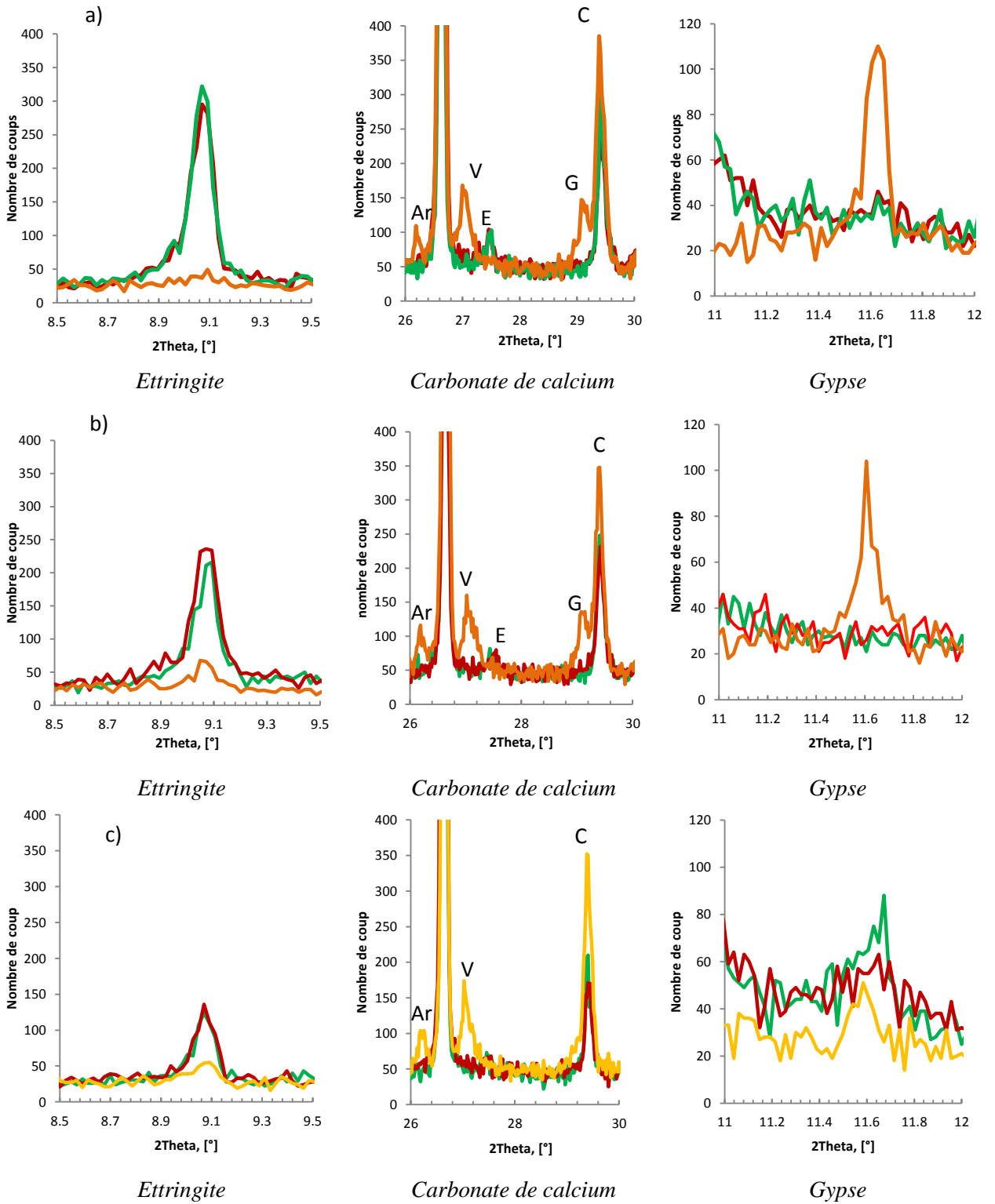
Figure 4.19 Sections de l'échantillon après pulvérisation de phénolphthaléine.

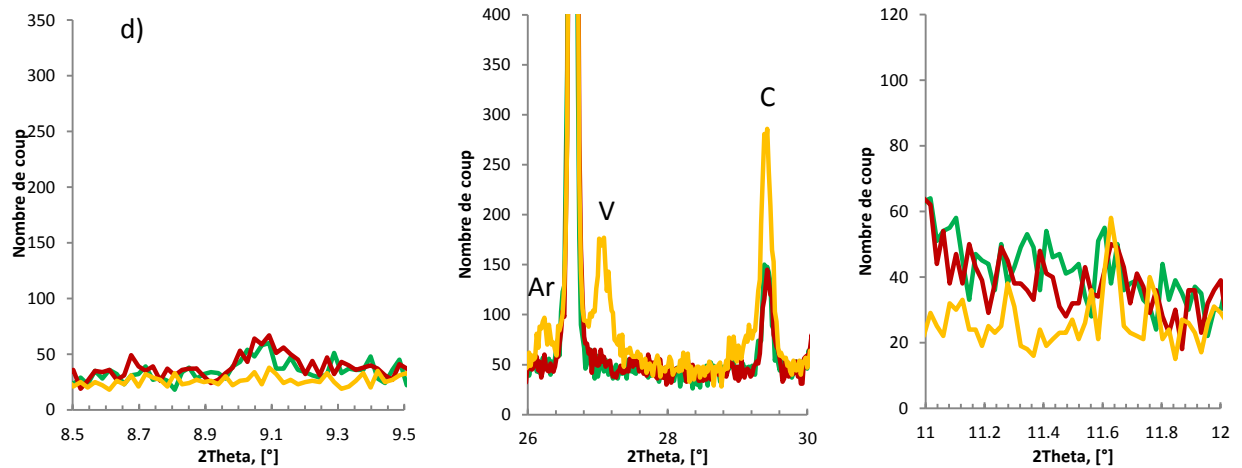
L'observation des échantillons pulvérisés avec la phénolphtaléine, *Figure 4.19*, indique que les mortiers ettringitiques en condition endogène ou au séchage ne sont presque pas affectés par la carbonatation alors que les mortiers aux intempéries présentent un état de carbonatation important à la surface de l'échantillon. Selon (**Lamberet 2005**) l'alcalinité de la solution poreuse du liant ettringitique à base du CAC mesurée avec cet indicateur coloré de phénolphtaléine est fonction du degré de saturation en eau des pores. C'est la raison pour laquelle la couleur des échantillons au séchage est moins foncée que celle en endogène. A 330jours, la carbonatation a progressé vers l'intérieur pour toutes les compositions. Plus la teneur en sulfate de calcium est élevée, et plus la carbonatation augmente. La phénolphtaléine indique une profondeur de carbonatation à environ 3 mm avec les compositions 90CAC/10C $\bar{S}H_x$ et de l'ordre de 4 mm pour les compositions 75CAC/25C $\bar{S}H_x$.

Selon (**Grounds et al. 1988, Nishikaw 1992**), l'ettringite qui est le produit principal de l'hydratation dans nos mortiers, est très sensible à la réaction chimique entre le dioxyde de carbone atmosphérique (CO₂) et les ions HCO₃⁻ de la solution aqueuse. Le dioxyde de carbone (CO₂) présent dans l'air réagit rapidement avec les hydrates du ciment. Cette carbonatation du système conduit à la conversion de l'ettringite en calcite, gypse, et gel d'aluminium (**Lamberet 2005**).

Pour vérifier que ce sont ces transformations qui ont lieu dans nos échantillons, des analyses en DRX et en IR ont été effectuées. Les résultats de la diffraction des rayons X sont récapitulés sur la *Figure 4.20* et présentent le nombre de coups moyens des raies principales du gypse (2 θ = 11.65°), de l'**ettringite** (2 θ = 9.11°) et de la carbonate de calcium CaCO₃ [**calcite (C)** à 2 θ = 29,4°; **Vatérite (V)** à 24,9 ; 27 ; **Aragonite (Ar)** à 26,2°] en fonction du mode de conservation. Les données DRX mettent en évidence, la diminution de l'intensité moyenne des raies principales de l'ettringite à 330j de conservation à l'extérieur.

— ENDO — INT - coeur — INT - peau





Ettringite

Carbonate de calcium

Gypse

Figure 4.20 Comparaison des résultats de DRX aux différentes positions de l'échantillon

a) Composition 75CAC/25P

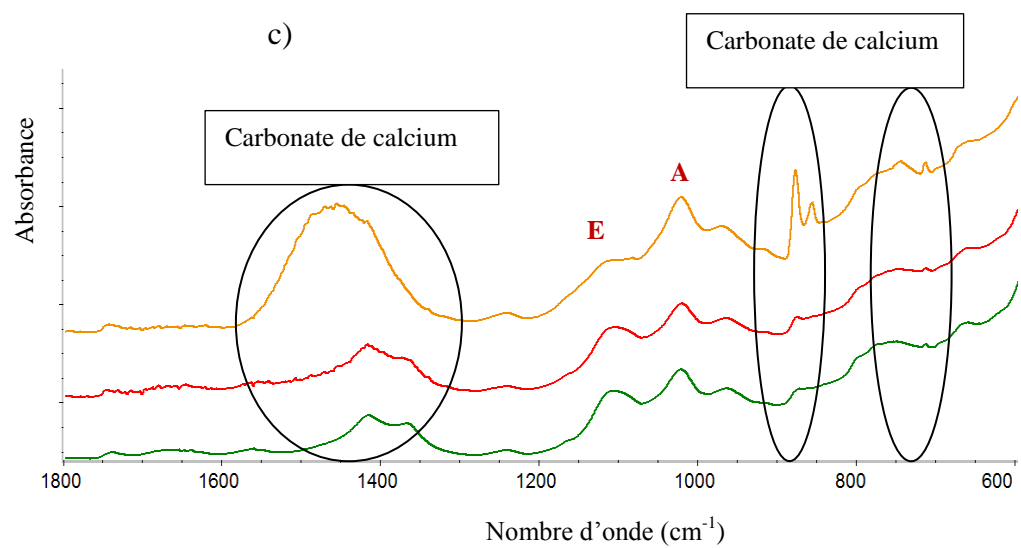
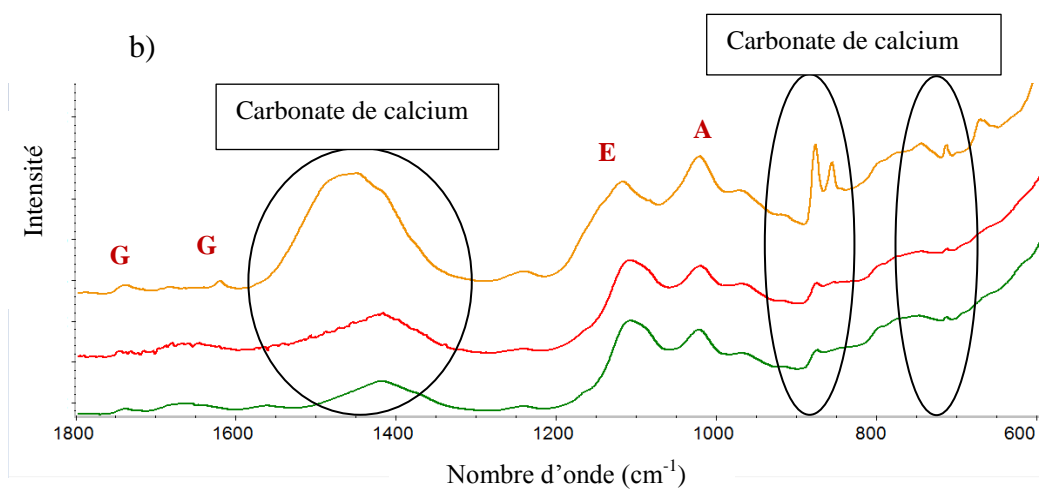
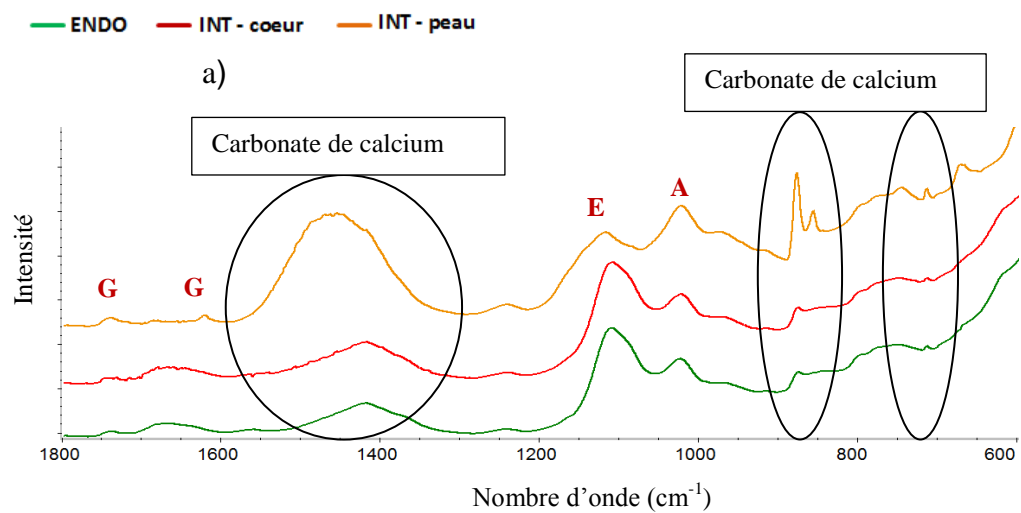
b) Composition 75CAC/25A

c) Composition 90CAC/10P

d) Composition 90CAC/10A

Dans cette partie, la microstructure analysée par DRX et IR a été étudiée pour évaluer la carbonatation des échantillons aux intempéries (à la surface et au cœur de l'échantillon) par rapport aux échantillons en condition endogène (pas de carbonatation). Aucune différence n'a été observée entre les résultats des échantillons conservés en endogène et la partie au cœur de l'échantillon aux intempéries. C'est-à-dire que l'hydratation des mortiers ettringitiques au cœur de l'éprouvette 4x4x16 cm et dans l'échantillon en endogène sont identiques (pas encore influencé par la carbonatation). Par contre l'ettringite n'est plus présente dans la matrice à la surface et a donc été carbonatée. L'analyse DRX indique que la matrice est constituée de CaCO_3 et de gypse et (la présence d' AH_3 n'est pas flagrante car il est mal cristallisé).

De l'équation de la décomposition de l'ettringite, nous attendions la formation d' AH_3 , CaCO_3 [calcite, vaterite, aragonite] et de gypse. Cependant, on n'a pas observé de gypse sur la diffraction DRX pour les deux compositions $90\text{CAC}/10\overline{\text{CSH}}_x$ alors que cela a été confirmé par diffraction des rayons X pour les compositions $75\text{CAC}/25\overline{\text{CSH}}_x$. Cela peut s'expliquer par le fait que la quantité de gypse formée dans la composition $90\text{CAC}/10\overline{\text{CSH}}_x$ est moins importante car il se serait dissous par l'eau de pluie et qu'il y avait aussi peu d'ettringite dans les compositions $90\text{CAC}/10\overline{\text{CSH}}_x$. En théorie, la quantité d' AH_3 sur la peau de l'échantillon devrait augmenter sous l'influence de la carbonatation, pourtant on constate qu'il n'y a pas de grande différence de la hauteur des pics de l' AH_3 . Afin de vérifier cette théorie, on va analyser la peau des échantillons carbonatés à l'IR. Les résultats de l'analyse IR sont présentés sur la *Figure 4.21*.



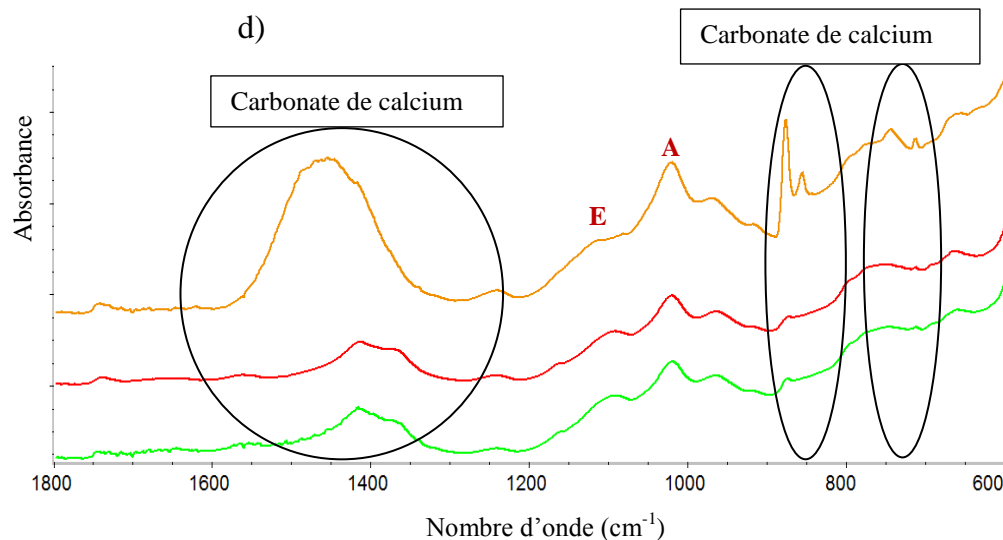


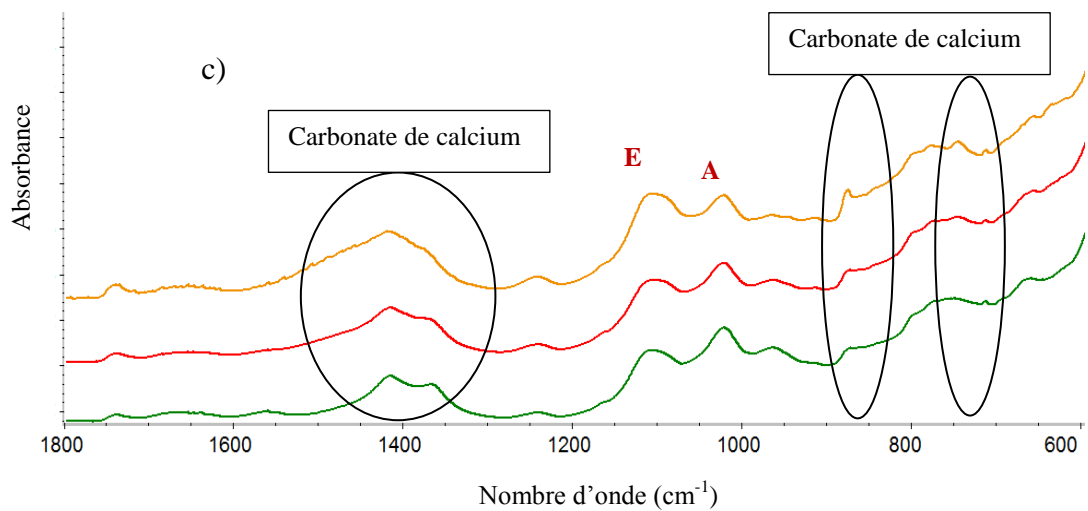
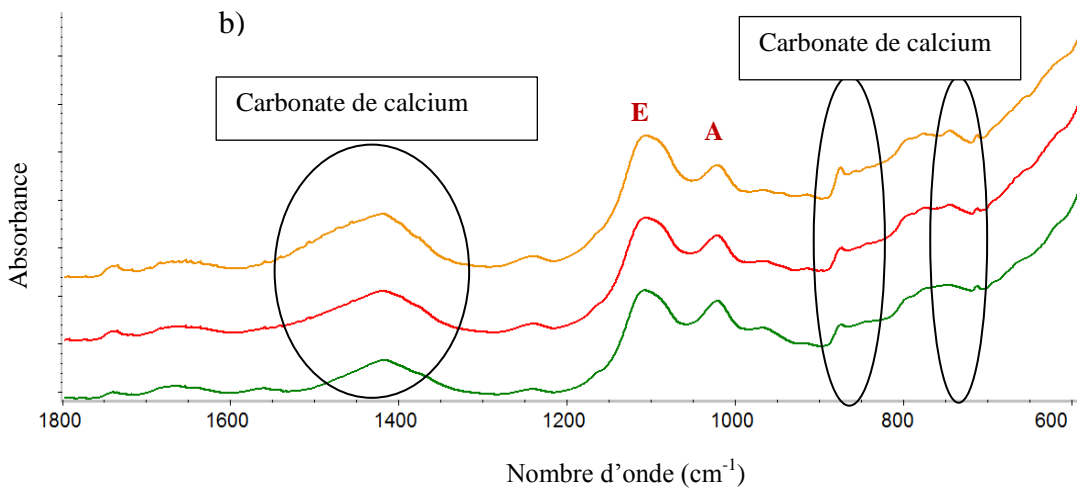
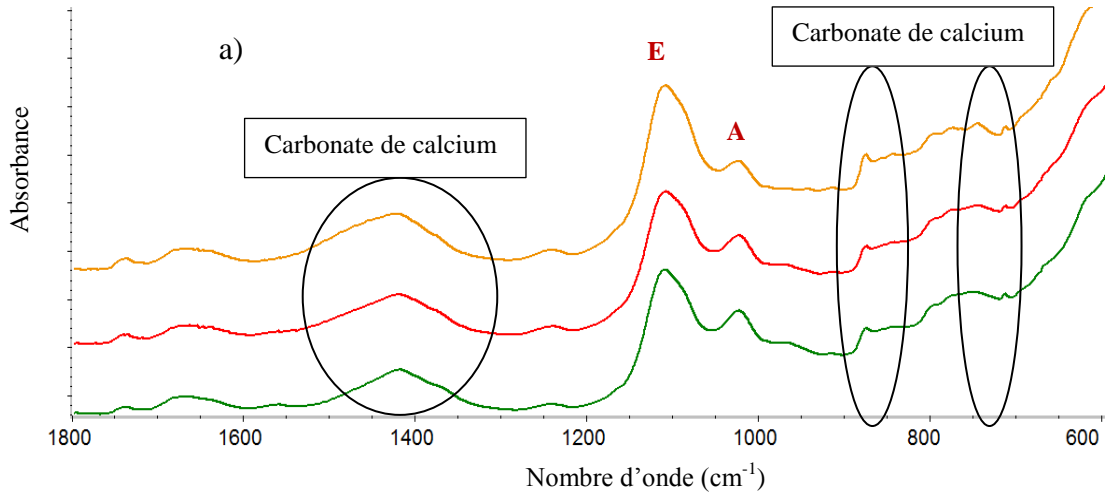
Figure 4.21 Comparaison des résultats IR aux différentes positions de l'échantillon

G : Gypse - E : Ettringite - A : AH_3
 a) Composition 75CAC/25P b) Composition 75CAC/25A
 c) Composition 90CAC/10P d) Composition 90CAC/10A

La position des bandes d'absorption situées à proximité de 1685, 1623, 1100, 670 cm^{-1} indique la présence d'un composé de sulfate similaire au gypse. L'intensité des bandes mentionnées indique qu'il y a plus de sulfate dans les compositions 75CAC/25P et 75CAC/25A que dans les compositions 90CAC/10P et 90CAC/10A. On observe une diminution du signal correspondant à l'ettringite sur la peau dans les 4 compositions. Cela s'accorde bien avec les résultats DRX. On a observé une modification du pic de CO_3 à 1370-1550 cm^{-1} et à 860 cm , 875 cm^{-1} qui traduit la carbonatation sur la peau des échantillons (Lili Xie et al. 2012, Lucia Fernández et al. 2012, Rikard Ylmén et al. 2013). Les pics vers 744, 875 cm^{-1} montrent l'apparition de vatérite (Lili Xie et al. 2012) qui est également un produit de la décomposition de l'ettringite, on n'a pas trouvé le pic de gypse à 1620 cm^{-1} et à 1680 cm^{-1} dans les compositions 90CAC/10C $\bar{\text{S}}\text{H}_x$ comme cela a été montré par les résultats DRX. En outre, la présence d'une bande d'absorption vers 1020 cm^{-1} , indique la présence de composés d'hydroxyde d'aluminium mal cristallisé et difficilement détecté par DRX.

Comme indiqué dans la partie précédente, on va étudier l'influence de la carbonatation sur la microstructure des échantillons à 20 $^{\circ}\text{C}$, HR50%. Dans ce cas-là, la technique d'IR a été utilisée pour comparer le changement de la microstructure des échantillons en endogène et des échantillons prélevés au cœur et sur la peau au séchage 20 $^{\circ}\text{C}$, HR 50%.

— ENDO — SEC - coeur — SEC - peau



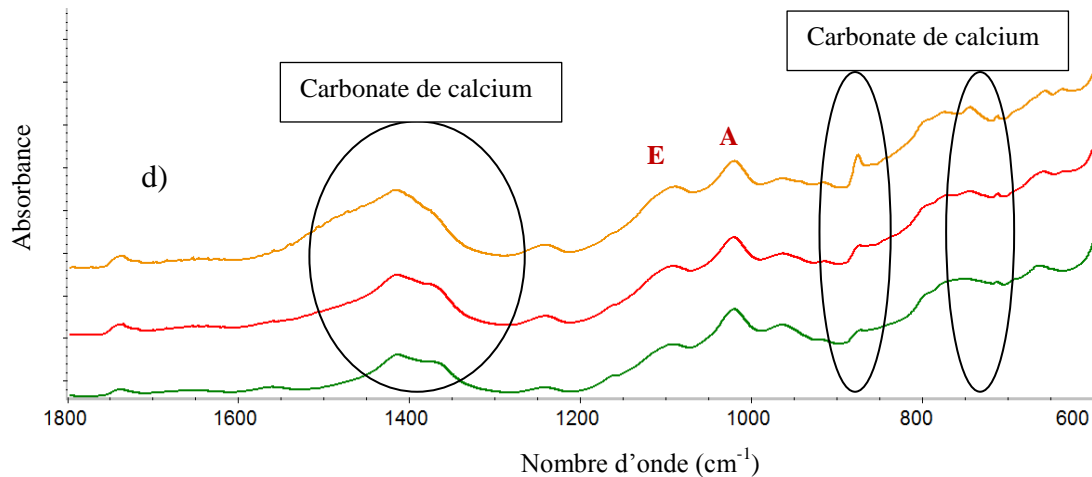


Figure 4.22 Comparaison des résultats IR de l'échantillon en endogène avec l'échantillon au séchage

E : Ettringite - A : AH₃

a) Composition 75CAC/25P

b) Composition 75CAC/25A

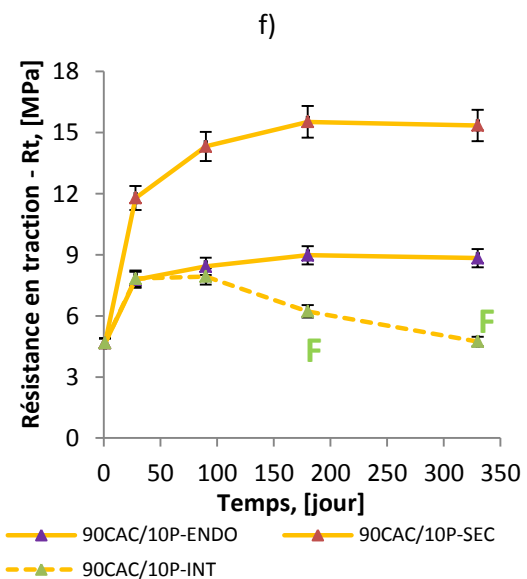
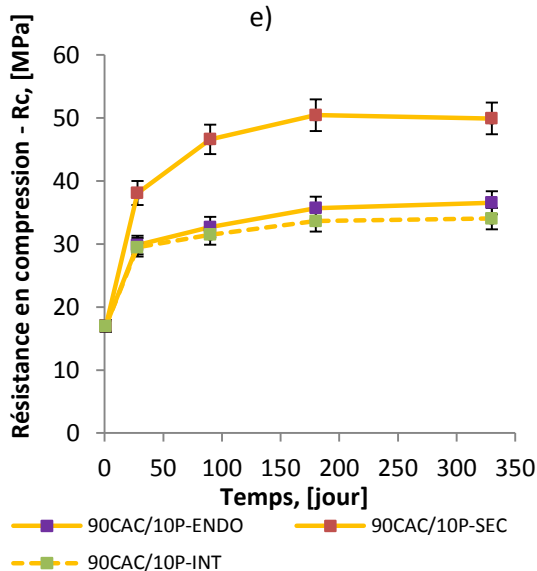
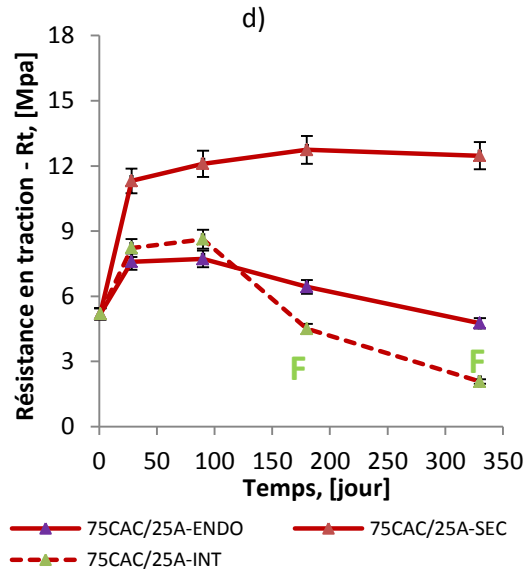
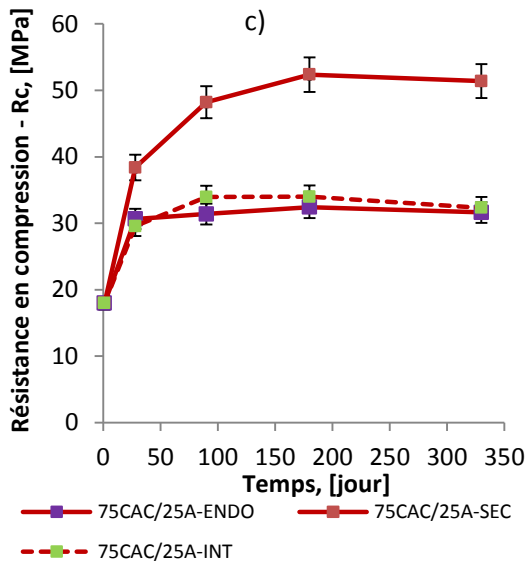
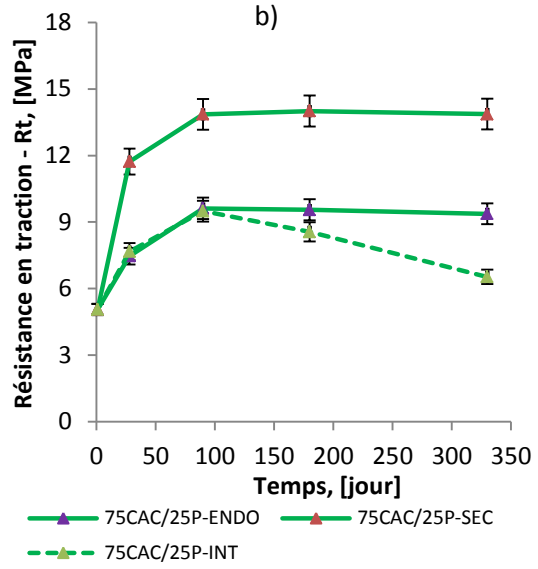
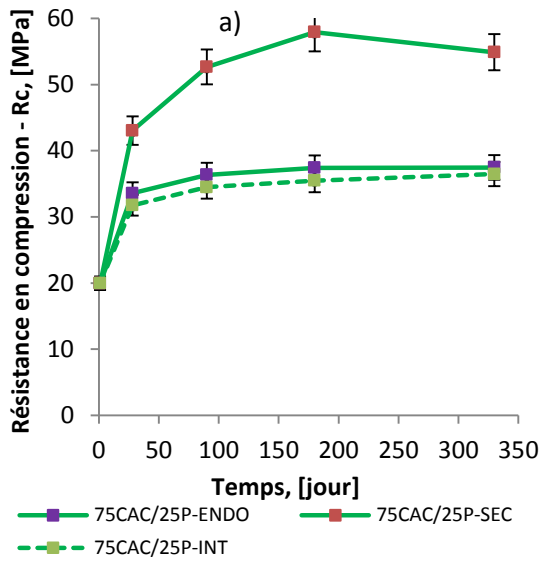
c) Composition 90CAC/10P

d) Composition 90CAC/10A

Les résultats montrent également que la microstructure de l'échantillon prélevé au cœur d'une éprouvette conservée en séchage est identique à celle conservée en condition endogène. D'après les spectres d'IR, la peau des échantillons en séchage est légèrement carbonatée car on observe la bande de CO_3^{2-} vers 1430, 712, 875 cm^{-1} ou le pic de vatérite (744, 875 cm^{-1}) qui sont plus importants que ceux observés sur les échantillons en endogène ou au cœur des échantillons en séchage. La formation du gypse n'a également pas été détectée vers la bande d'environ 1620 et 1680 cm^{-1} .

4.2.3.3 Impact des conditions de stockage sur les résistances mécaniques

Le comportement mécanique est une propriété très importante pour les matériaux de construction. La Figure 4.23 montre les résultats de résistance en compression et en traction par flexion 3 points des 4 compositions de 1 jour à 330 jours. Ces résultats mettent en évidence l'influence des conditions de stockage sur la performance mécanique.



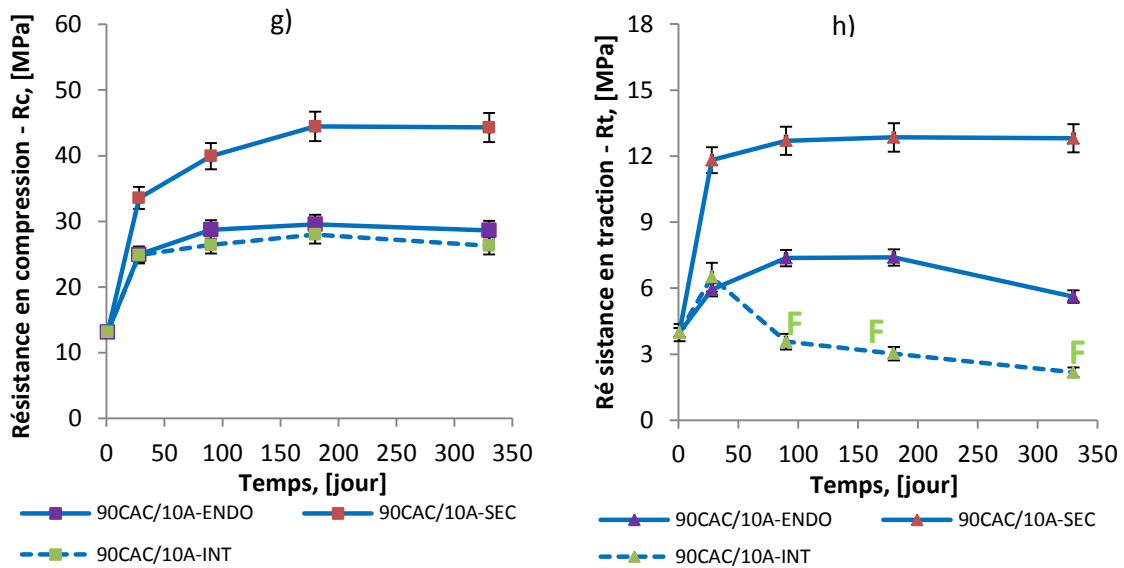


Figure 4.23 Résistance des compositions ettringitiques aux différentes conditions de stockage

- | | |
|--|---------------------------------------|
| a) Résistance en compression - 75CAC/25P | b) Résistance en traction - 75CAC/25P |
| c) Résistance en compression - 75CAC/25A | d) Résistance en traction - 75CAC/25A |
| e) Résistance en compression - 90CAC/10P | f) Résistance en traction - 90CAC/10P |
| g) Résistance en compression - 90CAC/10A | h) Résistance en traction - 90CAC/10A |

Quelles que soient les conditions, les résistances en compression augmentent en permanence après le démoulage. En effet, la résistance en compression augmente vite pendant les 28 premiers jours, après elle évolue légèrement. La résistance de la composition 75CAC/25P est toujours plus importante que celle des 3 autres compositions. En revanche, la composition 90CAC/10A possède la résistance la moins élevée, alors que les résistances des compositions 90CAC/10P et 75CAC/25A sont proches l'une de l'autre.

- En endogène, comme déjà analysé dans la partie précédente, la résistance en traction évolue de la même façon que celle en compression sauf pour les compositions contenant l'anhydrite. A partir de 180 jours, la résistance en traction des compositions contenant l'anhydrite a diminué, cette chute des résistances en traction est difficile à comprendre car on n'a pas constaté la diminution de la résistance en compression.

- Au séchage, la résistance augmente fortement pendant les 28 premiers jours. De 28 jours jusqu'à 180j, les résistances continuent d'augmenter légèrement mais restent plus élevées que celles en condition endogène.

- Les résistances des 4 compositions conservées en extérieur mettent en évidence l'influence du climat sur des mortiers ettringitiques dans notre recherche : la carbonatation.

Sur la *Figure 4.23*, on constate que la résistance en compression évolue de même manière que les autres conditions de conservation (en endogène ou au séchage) selon l'ordre suivant :

$$R_c^{(75CAC/25P)} > R_c^{(75CAC/25A)} \approx R_c^{(90CAC/10P)} > R_c^{(90CAC/10A)}$$

Néanmoins, on remarque qu'il y a une chute de la résistance en traction à long terme (la lettre **F** sur la *Figure 4.23*– pour les cas de fissuration visible à l'œil nu).

On observe des fissures à partir de 90 jours pour la composition 90CAC/10A, de 180 jours avec les compositions 90CAC/10P et 75CAC/25A. Avec la composition 75CAC/25P, on peut voir une petite baisse de la résistance en traction mais on n'observe pas de fissure à la surface. Il y a peut-être des microfissures dans sa structure.

En résumé, d'après les résistances obtenues sur les mortiers ettringitiques dans la *Figure 4.23*, nous constatons des informations suivantes :

- L'apparition des fissures n'influence pas la résistance en compression qui augmente continuellement en fonction du temps.
- La résistance en compression à l'extérieur est la moins importante mais est toujours proche de celle stockée en condition endogène. C'est étonnant que les résistances (en compression ou en traction) au séchage sont les plus élevées (environ 1,5 fois de plus par rapport aux compositions placées en endogène ou en extérieur). Il semblerait que l'humidité est un facteur influençant sur la résistance. Plus l'éprouvette contient de l'eau libre, plus les couches de matériau glissent les unes sur les autres plus facilement. Cela entraîne la diminution de la résistance des échantillons conservés en condition endogène dans notre recherche.

Pour conclure, dans toutes les conditions de stockage, il semble que le développement de la résistance du système avec l'anhydrite est moins bon que celui du système avec le plâtre.

4.2.3.4 Influence de la condition de stockage sur la porosité des mortiers

Dans la partie précédente, nous avons étudié la porosité des compositions en condition endogène. Dans cette partie, l'étude de la porosité des échantillons aux différentes conditions de stockage a été réalisée aux échéances jusqu'à 330 jours.

Avec l'échantillon épais comme celui de 4x4x16 cm, les porosités au cœur de l'échantillon et à la surface sont différentes selon les conditions du stockage. L'évaporation de l'eau libre sur la surface se produit plus vite que dans le cœur des échantillons au

séchage et aux intempéries (évaporation, hydratation, carbonatation). Les *Figure 4.24* et *Figure 4.25* montrent la différence de porosité totale sur les différents prélèvements (au cœur et sur la peau de l'échantillon).

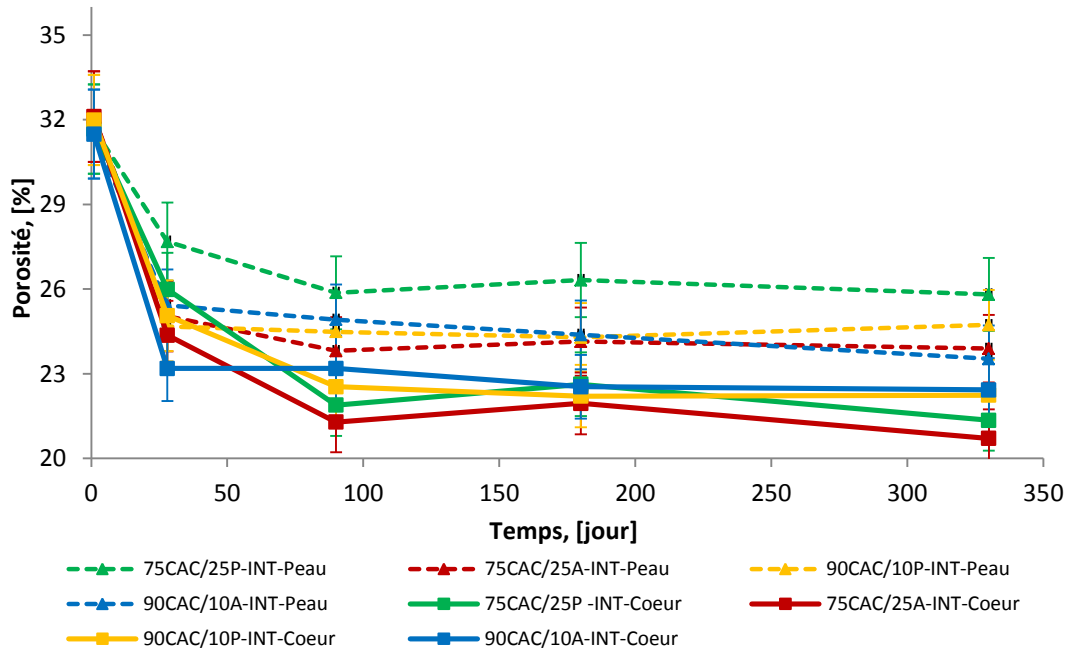


Figure 4.24 Porosité des 4 compositions aux intempéries

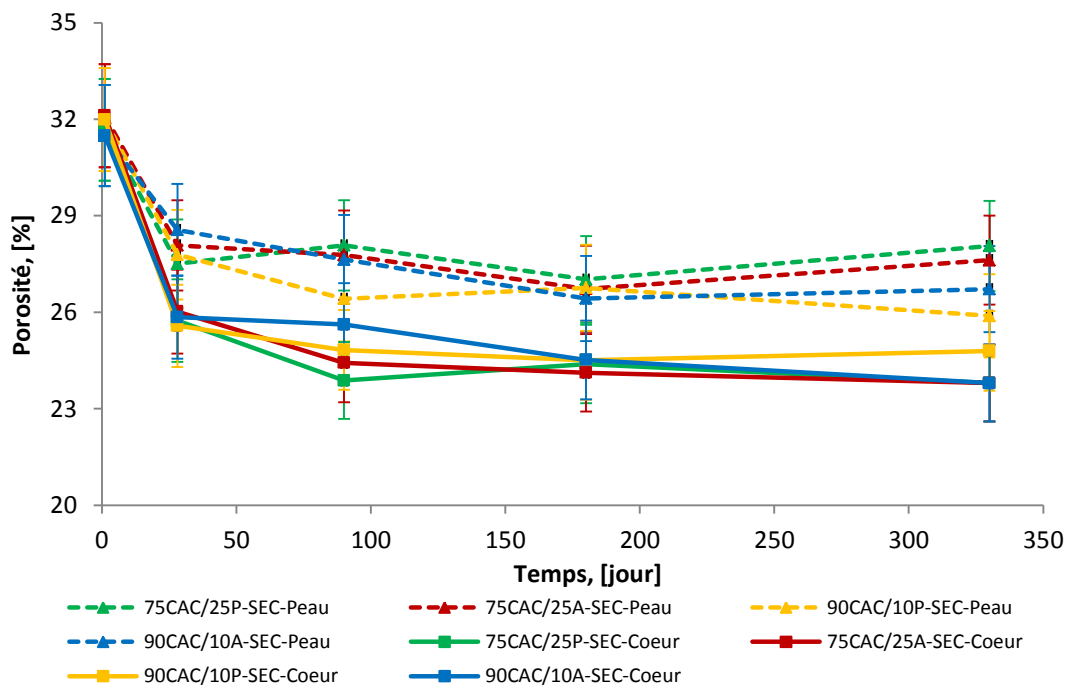


Figure 4.25 Porosité des 4 compositions au séchage

Comme prévu, quelle que soit la condition de stockage, les 4 compositions montrent que la porosité totale sur la peau est toujours plus importante que celle au cœur de l'échantillon à cause de l'évaporation de l'eau libre. Le décalage de la porosité entre la peau et le cœur est à l'ordre de 2-4%.

La Figure 4.26 montre la comparaison des porosités au cœur des 4 compositions pour voir l'influence de la condition du stockage sur la porosité des mortiers ettringitiques.

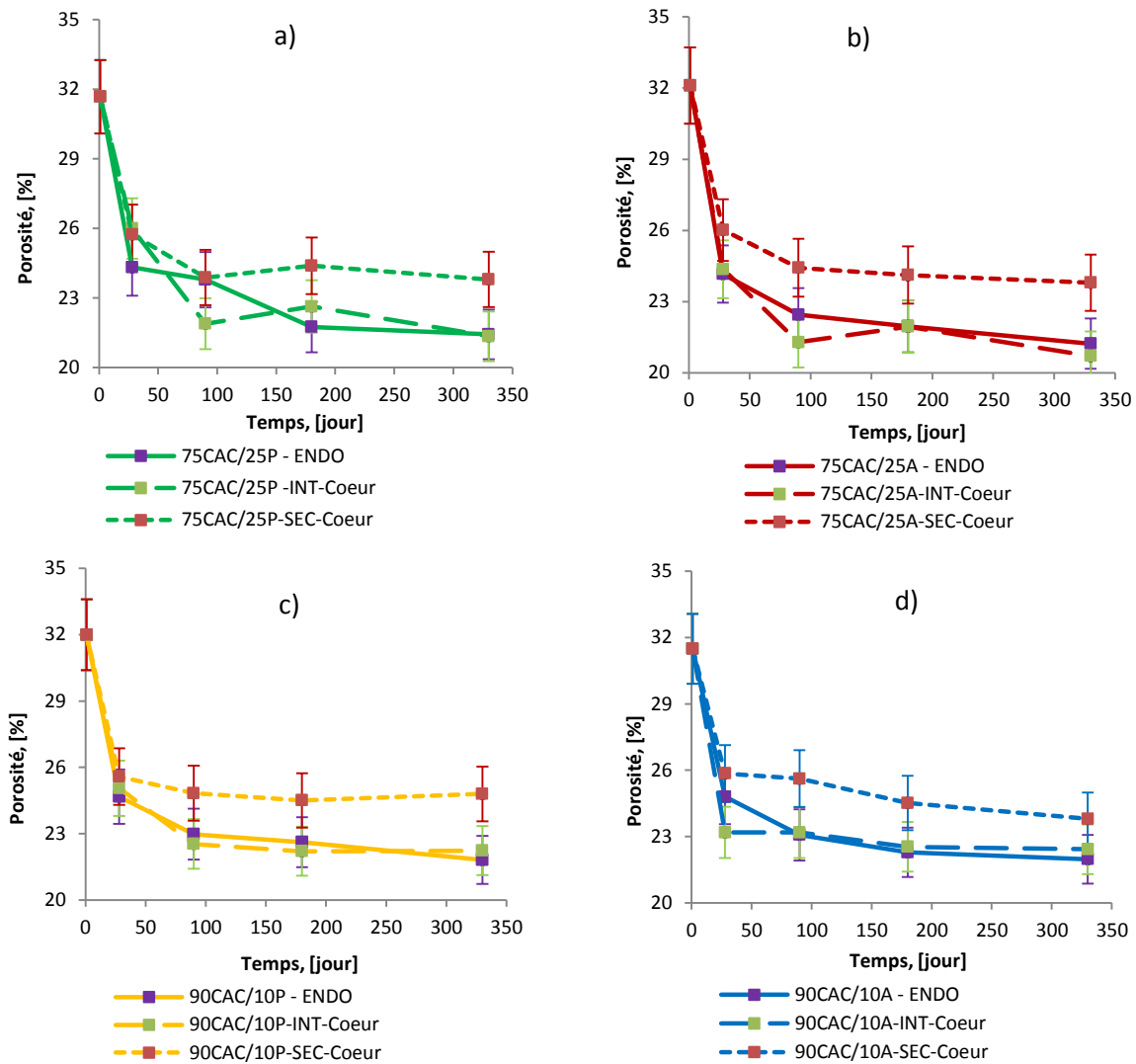


Figure 4.26 Evolution de la porosité au cœur de l'échantillon en fonction de la condition de stockage avec le temps de vieillissement

a) Composition 75CAC/25P

b) Composition 75CAC/25A

c) Composition 90CAC/10P

d) Composition 90CAC/10A

On constate bien qu'il n'y pas de grande différence sur la porosité au cœur des échantillons en endogène et en extérieur. Cela s'explique par le fait que l'eau est toujours fournie pour l'hydratation lorsqu'il pleut pour les échantillons aux intempéries. Alors que dans les échantillons au séchage (salle climatisée HR50%, 20°C) les éprouvettes ne sont

pas réhydratées. Avant 28j, seule l'eau dans la peau de l'échantillon s'évapore, donc la différence de porosité entre les différents modes de conditionnement n'est pas significative. Néanmoins, à très long terme cette perte d'eau devient de plus en plus importante. Les hydrates principaux contenant plusieurs molécules d'eau (ettringite, carboaluminate) peuvent perdre quelques molécules dans sa formule au séchage à long terme (Zhou et al. 2001).

4.3 Conclusion

L'étude des caractéristiques microscopiques et macroscopiques, et de la durabilité des mortiers ettringitiques conduit à différentes conclusions :

- Les hydrates principaux à long terme : l'ettringite formée dans les compositions 75CAC/25C \bar{S} H_x est plus importante que celle dans les compositions 90CAC/10C \bar{S} H_x, par contre l'AH₃ ou des phases AFm telles que le carboaluminate dans les compositions 90CAC/10C \bar{S} H_x sont toujours plus élevés par rapport aux compositions 75CAC/25C \bar{S} H_x. De plus, l'utilisation du plâtre α donne une quantité plus importante d'ettringite par rapport à l'emploi de l'anhydrite.

- Les résistances mécaniques (en compression et en traction par flexion) en condition endogène : les résistances des mortiers contenant le plâtre sont plus importantes que celles avec l'anhydrite. A partir de 180j, la résistance en traction des compositions contenant l'anhydrite a diminué mais la résistance en compression est toujours stable.

- Pour la porosité en condition endogène : la distribution dans les compositions 75CAC/25C \bar{S} H_x est plus fine par rapport aux compositions 90CAC/10C \bar{S} H_x. Quel que soit le rapport de sulfate de calcium, les compositions contenant le plâtre ont la distribution de pores plus fine que celle des compositions avec l'anhydrite.

- Influence de la condition de stockage :

- * Après 330 jours, la surface des mortiers en condition endogène ou au séchage est toujours en bon état. En revanche, les échantillons conservés en extérieur ont déjà fissuré. Ce phénomène est plus marqué sur les compositions contenant l'anhydrite.

- * Quelle que soit la condition de stockage, la microstructure au cœur de l'échantillon est identique. La peau des échantillons en extérieur est beaucoup plus carbonatée que les échantillons au séchage. La phénolphtaléine indique une profondeur de carbonatation à environ 3 mm (avec la composition 90CAC/10C \bar{S} H_x) et de l'ordre de 4mm avec les compositions 75CAC/25C \bar{S} H_x.

* Quelles que soient les conditions, la résistance en compression augmente rapidement pendant les 28 premiers jours, après elle évolue légèrement. La résistance de la composition 75CAC/25P est toujours la plus importante. En revanche, la composition 90CAC/10A possède la résistance la moins élevée, alors que la résistance de la composition 90CAC/10P et 75CAC/25A sont proches l'une de l'autre. La résistance en compression des éprouvettes stockées à l'extérieur est la moins importante mais toujours proche de celle en condition endogène bien que la résistance en traction par flexion ait diminué à cause des microfissures dans la structure. La résistance au séchage évolue de la même manière : elle augmente pendant les 28 premiers jours, puis elle ralentit mais est toujours plus élevée que la résistance en condition endogène.

* Les 4 compositions montrent que la porosité totale de la peau est toujours plus importante que celle au cœur de l'échantillon à cause de l'évaporation de l'eau libre (environ 2-4%). Il n'y a pas de différence de porosité entre les échantillons conservés en endogène et la porosité au cœur des échantillons aux intempéries. Par contre la différence de la porosité entre le cœur des échantillons au séchage par rapport au cœur des échantillons en endogène ou aux intempéries est d'environ 1,5-3%.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail est l'apport d'une meilleure compréhension de l'influence de la nature du sulfate de calcium et de son dosage sur la résistance de mortiers ettringitiques et leurs variations dimensionnelles à jeune âge. Les liens possibles entre la cinétique d'évolution des variations dimensionnelles à jeune âge et l'évolution de la microstructure ont été recherchés. De plus, la durabilité à long terme dans les différentes conditions de stockage (endogène, en séchage et en vieillissement naturel à l'extérieur) des mortiers ettringitiques dont le CAC est majoritaire a été évaluée. Plus spécifiquement, deux rapports $CAC/C\bar{S}H_x$: 90/10 et 75/25 et pour deux types de sulfate de calcium ont été étudiés.

Malgré la difficulté majeure d'un suivi à jeune âge sur un matériau dont la vitesse d'hydratation est très rapide, des indicateurs ont été obtenus très tôt, quelques minutes après la fin du malaxage. Ils ont permis d'une part de confirmer certains résultats de la bibliographie et d'autre part d'établir un certain nombre de résultats nouveaux :

- ➔ Concernant les déformations endogènes, les mortiers qui contiennent de l'anhydrite présentent d'abord un retrait plus important et puis un gonflement moins élevé que les mortiers contenant du plâtre, pour le même dosage en sulfate de calcium. Lorsque la teneur en sulfate de calcium augmente, l'amplitude du gonflement est également plus importante.
- ➔ Concernant la relation entre la microstructure et les déformations endogènes des mortiers ettringitiques, le suivi en continu du signal infrarouge in-situ montre que la formation d'ettringite vers la bande 1100cm^{-1} au plus fort de son activité, s'accompagne généralement d'un retrait, l'expansion ayant lieu par la suite alors que l'activité de formation d'ettringite est plus faible. L'intensité du signal de l'ettringite dépend de la nature du sulfate de calcium et du rapport $C\bar{S}H_x/CAC$. En augmentant le rapport $C\bar{S}H_x/CAC$, la quantité d'ettringite devient plus importante, ce qui est à associer à un degré d'expansion plus élevé. Enfin, en utilisant le même dosage en sulfate de calcium, la précipitation de l'ettringite des compositions avec le plâtre se produit plus tôt qu'avec les compositions contenant l'anhydrite.

- Concernant la structuration du matériau, les grandeurs rhéologiques oscillatoires (G' , G'' et $\tan \delta$), ont été associées à l'évolution du retrait (endogène, chimique) pour caractériser la structuration depuis le moment du coulage jusqu'à la prise des mortiers ettringitiques. Les résultats montrent que la structuration de tous les mortiers est rapide. Le moment de la montée des courbes de retrait correspond bien à l'évolution du module de conservation G' . En fonction du temps, la viscosité des mortiers augmente, les mortiers gagnent suffisamment en rigidité pour que le retrait induit par autodessiccation diminue, ce moment correspond parfaitement à l'extremum de l'indicateur $\tan \delta$. Par ailleurs, les compositions contenant l'anhydrite se structurent plus vite que les compositions contenant le plâtre. Enfin, pour identifier le changement de l'état liquide à l'état solide des mortiers ettringitiques, nous proposons d'utiliser l'indicateur module de perte G'' lorsqu'il atteint également son extremum.

- Les analyses de la microstructure telles que DRX, ATD-TG et IR mettent en évidence que les produits d'hydratation des mortiers ettringitiques sont l'ettringite, l'hydroxyde d'aluminium, l'hémicarboaluminate, le monocarboaluminate et une petite quantité de solution solide de l'AFm. Les résultats montrent que la quantité d'ettringite dans les compositions contenant le plâtre est plus importante que celle dans les compositions contenant l'anhydrite. De plus, les compositions avec le dosage plus élevé en sulfate de calcium contiennent plus d'ettringite mais moins d' AH_3 ou moins de la phase AFm que les compositions contenant la quantité plus basse de sulfate de calcium.

- Concernant la résistance des mortiers, elle augmente rapidement pendant les premières 24 heures, l'augmentation de sulfate de calcium permet d'améliorer la résistance quelle que soit la nature du sulfate de calcium. La résistance croît de manière linéaire en fonction de la quantité d'eau liée et en fonction de la diminution de la porosité des mortiers. Le même constat sur la relation entre le retrait chimique et la résistance a également été observé. La résistance est fonction du retrait chimique. Pour une même valeur de retrait chimique, les résistances les plus importantes sont pour les compositions $75CAC/25C\bar{S}H_x$ ou pour les compositions contenant le plâtre lors du même dosage en sulfate de calcium.

- Concernant la porosité pendant les premières 24 heures, elle diminue rapidement jusqu'à 10h après le malaxage, puis elle baisse lentement. La nature et le dosage en sulfate de calcium n'influence pas la porosité totale mais influence plus particulièrement la distribution poreuse : plus le rapport $CAC/C\bar{S}H_x$ diminue, plus cette distribution s'oriente vers une porosité plus fine.

Sur le second aspect du travail qui a pour but d'évaluer l'hydratation à long terme et la durabilité des mortiers ettringitiques selon des modes de stockage différents, les principales conclusions sont :

- En général, il n'y a pas de grande différence à long terme par rapport au jeune âge vis-à-vis de la microstructure dans les mortiers, la quantité d'ettringite est stable en fonction du temps, alors que l' AH_3 continue à augmenter jusqu'à 28 jours, pour croître légèrement jusqu'à 330 jours. Les phases AFm (hémicarboaluminate, monocarboaluminate) dans les compositions 90CAC/10C $\bar{S}H_x$ sont toujours plus élevées par rapport aux compositions 75CAC/25C $\bar{S}H_x$.
- La différence de microstructure entre la peau et le cœur de l'échantillon a également été évaluée. En général, la microstructure au cœur de l'échantillon est identique quelle que soit la condition de stockage. La carbonatation de la peau des mortiers en séchage est faible. Par contre la peau des échantillons conservés à l'extérieur est beaucoup plus carbonatée que les échantillons en séchage (ou en endogène). L'identification de la carbonatation par la phénolphtaléine indique une profondeur de carbonatation d'environ 3 mm pour les compositions 90CAC/10C $\bar{S}H_x$ et de l'ordre de 4 mm pour les compositions 75CAC/25C $\bar{S}H_x$ après 330 jours aux intempéries.
- Concernant la résistance, quel que soit le mode de conservation, les compositions 75CAC/25C $\bar{S}H_x$ ont une résistance plus importante que les compositions 90CAC/10C $\bar{S}H_x$ ou la résistance des compositions contenant le plâtre est plus importante par rapport aux compositions avec l'anhydrite. La résistance en compression des mortiers conservés aux intempéries est toujours proche de la

résistance en condition endogène bien que la résistance en traction par flexion soit plus faible à cause des fissures dans la structure. Les résistances des échantillons conservés en séchage sont toujours les plus élevées quel que soit l'âge.

- La distribution poreuse dépend aussi du rapport $CAC/C\bar{S}H_x$ et de la nature du sulfate de calcium comme à jeune âge. Les résultats montrent que la porosité totale de la peau est supérieure à celle du cœur de l'échantillon, d'environ 2-4%. La porosité des échantillons conservés en endogène et la porosité au cœur des échantillons conservés aux intempéries ne sont pas différentes. Par contre, la porosité au cœur des échantillons en séchage est plus élevée d'environ 1,5-3% que celle au cœur des échantillons en endogène ou aux intempéries.

À partir des résultats obtenus, nous pouvons proposer les travaux futurs suivants :

- Influence de la température.
- L'influence des adjuvants et leurs concentrations, de la proportion [$CAC/C\bar{S}H_x$ /CEM], la quantité d'eau/liant sur des caractéristiques microstructurales et macrostructurales: le déroulement de l'hydratation; la variation dimensionnelle, la porosité, la résistance etc...
- Le suivi de la durabilité à très long terme (plus d'un an).
- L'étude des interfaces pour comprendre les problèmes de durabilité et l'influence des fibres vis-à-vis de la durabilité des compositions ettringitiques.
- Améliorer la méthode spectroscopie IR pour suivre l'évolution des hydrates minoritaire à très jeune âge

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Baquerizo L., Matschei T., Scrivener K.L., (2014). Volume stability of CAC - CaSO₄ - CaCO₃ - H₂O systems during drying. Calcium aluminates - Proceedings of the international conference 2014, Avignon - France.

Barcelo L., Moranville M., Clavaud B., (2005). "Autogenous shrinkage of concrete: a balance between autogenous swelling and self-desiccation". Cement and Concrete Research **35**: 177-183.

Bayoux J.P., Bonin A., Marcdargent S., Verschaeve M., (1990). Study of the hydration properties of aluminous cement and calcium sulphate mixes. Calcium Aluminate Cements, London, E. & F.N. SPON, Chapman and Hall.

Bensted J., Varma S.P. , (1971). "Studies of ettringite and its derivatives". Cement Technology **3**: 73-76.

Berger S., Fryda H., Niepmann D., Turlakis D., Bordet F., (2014). Impact of calcium sulfate type on hydration and properties of ettringite systems. Calcium aluminates - Proceedings of the international conference 2014, Avignon - France.

Bilodeau J. (1997). Influence de polyélectrolytes sur la cinétique d'hydratation et les propriétés rhéologiques de ciments alumineux, Thèse (M.Sc.) - Université de Sherbrooke: 148 p.

Bizzozero-(a) J., Christophe Gosselin, Scrivener K.L., (2014). "Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate." Cement and Concrete Research **56**: 190-202.

Bizzozero-(b) J., Scrivener K.L., (2014). Hydration of calcium aluminate based systems with calcium sulfate and limestone. Calcium aluminates - Proceedings of the international conference 2014, Avignon - France.

Bizzozero-(c) J., Scrivener K.L., (2014). Hydration and microstructure of rapid-strength binders based on OPC accelerated by early ettringite formation. Calcium aluminates - Proceedings of the international conference 2014, Avignon - France.

Boivin S.G. (1999). Retrait au jeune âge du béton : Développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène, Thèse de doctorat - Ecole Nationale des Ponts et Chaussées: 251 p.

Bouasker M., Mounanga P., Turcry P., Loukili A., Khelidj A., (2008). "Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: Effect of limestone filler and granular inclusions". Cement and Concrete Composites **30**: 13-22.

Chen Xiantuo Z.R., Chen Xiaorong (1994). "Kinetic study of ettringite carbonation reaction". Cement and Concrete Research **24**: 1383-1389.

Chowaniec O., (2012). Limestone Addition in Cement, Thèse de doctorat - École polytechnique Fédérale de Lausanne: 242 p.

Cohen M.D., (1983). "Theories of expansion in Sulfoaluminate - Type expansive cements: Schools of thought". *Cement and Concrete Research* **13**: 809-818.

Couarraze G., Grossiord J.L., (1983). Initiation à la rhéologie, Technique & Documentation (Lavoisier).

Damidot D., Glasser F.P (1993). "Thermodynamic investigation of CaO – Al₂O₃ – CaSO₄ – H₂O system at 25° C and the influence of Na₂O". *Cement and Concrete Research* **23**: 221-238.

Damidot D., Rettel A., Capmas A., (1996). "Action of admixtures on Fondu cement: Part 1. Lithium and sodium salts compared". *Advances in Cement Research* **8**(31): 111-119.

Damidot D., Rettel A., Sorrentino D., Capmas A., (1997). "Action of admixtures on fondu cement: II. Effect of lithium salts on the anomalous setting time observed for temperatures ranging from 18 to 35°C". *Advances in Cement Research* **9**(35): 127-1344.

Deng Min T.M., (1993). "Formation and expansion of ettringite crystals". *Cement and Concrete Research* **24**: 119-126.

Edmonds R.N., Majumdar A.J., (1989). "The hydration of Secar 71 aluminous cement at different temperatures". *Cement and Concrete Research* **19**: 289–294.

Evju C., Staffan Hansen (2005). "The kinetics of ettringite formation and dilatation in a blended cement with beta-hemihydrate and anhydrite as calcium sulfate". *Cement and Concrete Research* **35**: 2310-2321.

Ferraris C.F., Obla K.H., (2001). "The Influence of Mineral Admixtures on the Rheology of Cement Paste and Concrete". *Cement and Concrete Research* **31**(2): 245-255.

Frost R.L., Klopogge J., Russell S.C., Szetu J.L., (1999). "Dehydroxylation and structure of alumina gels prepared from trisecbutoxyaluminium". *Thermochimica Acta* **329**(1): 47–56.

Fryda H., Estival J., Berger S., Bordet F., Andreani P.A., Martinet A., Brigandat P., (2014). Ultra fast hydration opening new application fields: a comparison of different calcium aluminate technologies. Calcium aluminates - Proceedings of the international conference 2014, Avignon - France.

Goetz-Neunhoeffler F., Neubauer J., (2007). Refined ettringite structure for quantification of hydration in cement pastes. Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montréal - Canada.

Grounds T., Midgley H.G., Novell D.V., (1988). "Carbonation of ettringite by atmospheric carbon dioxide". *Thermochimica Acta* **135**: 347-352.

Hammer T.A., (1999). Test Methods for Linear Measurement of Autogenous Shrinkage Before Setting - Autogenous Shrinkage of Concrete, edited by Ei-ichi Tazawa. E & FN Spon, London.

Ipavec A., Roman Gabrovšek, Tomaž Vuk, Venčeslav Kaučič, Jadran Maček, Anton Meden (2011). "Carboaluminate Phases Formation During the Hydration of Calcite-Containing Portland Cement". Journal of the American Ceramic Society **94**(4): 1238-1242.

Jang S.H., (2009). Identification of concrete incompatibilities using cement paste rheology, Thèse de doctorat - Texas A&M University: 229 p.

Justnes H., Sellevold E.J., Reynier, B., Vanloo D., Verboven F., Van Gemert A., Van Gemert D., (2000). "Chemical shrinkage of cement pastes with plasticizing admixtures". Nordic Concrete Research **25**.

Justnes H., Van Gemert A., Verboven F., Sellevold E.J., (1996). "Total and external chemical shrinkage of low w/c ratio cement pastes". Advances in Cement Research **8**(31): 121 - 126.

Kaufmann J., Winnefeld F., Hesselbarth D., (2004). "Effect of the addition of ultrafine cement and short fiber reinforcement on shrinkage, rheological and mechanical properties of Portland cement pastes". Cement and Concrete Composites **26**: 541-549.

Klaus S.R. (2013). "Hydration kinetics of CA₂ and CA—Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement". Cement and Concrete Research **43**: 62–69.

Kouji Onishi T.A.B., (2010). "Investigation into relations among technological properties, hydration kinetics and early age hydration of self-leveling underlayments". Cement and Concrete Research **40**: 1034–1040.

Kuryatnyk T., (2007). Insensibilisation à l'eau des mélanges à base de sulfate de calcium par ajout de clinker sulfo-alumineux, Thèse de doctorat - Insa de Lyon: 248 p.

Lamberet S., (2005). Durability of ternary binders based on portland cement calcium aluminate cement and calcium sulfate, Thèse de doctorat - École polytechnique Fédérale de Lausanne: 237 p.

Le Bihan T., (2010). Etude du comportement des chapes autonivelantes en ciment sulfo-alumineux : outils expérimentaux et de modélisation, Thèse de doctorat - Insa de Lyon: 197 p.

Le Saout G., Lothenbach B., Taquet P., Fryda H., Winnefeld F., (2014). Hydration study of a calcium aluminate cement blended with anhydrite. Calcium aluminates - Proceedings of the international conference 2014, Avignon - France.

Lili Xie X.S., Weijun Tong, Changyou Gao (2012). "Preparation and structure evolution of bowknot-like calcium carbonate particles in the presence of poly(sodium 4-styrene sulfate)". Journal of Colloid and Interface Science **385**: 274–281.

Lucía Fernández C., Vázquez E., (2009). "Reactions of fly ash with calcium aluminate cement and calcium sulphate". *Fuel* **88**: 1533-1538.

Lucía Fernández C., Torréns-Martín D., Martínez-Ramírez S., (2012). "Carbonation of ternary building cementing materials". *Cement and Concrete Composites* **34**(10): 1180–1186.

Lutz H., Bayer R., (2010). "Dry Mortars". *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* **11**: 541-579.

Luz A.P., Pandolfelli V.C., (2012). "CaCO₃ addition effect on the hydration and mechanical strength evolution of calcium aluminate cement for endodontic applications". *Ceramics International* **38**: 1417-1425.

Martin I., Patapy C., Cyr M., (2014). Parametric study of binary and ternary ettringite-based systems. Calcium aluminates - Proceedings of the international conference 2014, Avignon - France.

Matschei T., Lothenbach B., Glasser F.B., (2007). "The AFm phase in Portland cement". *Cement and Concrete Research* **37**: 118-130.

Mehta P.K., (1973). "Mechanism of expansion associated with ettringite formation". *Cement and Concrete Research* **3**: 1-6.

Mehta P. K., (1982). "Expansion of ettringite by water adsorption". *Cement and Concrete Research* **12**: 121-122.

Mezger T.G., (2011). *The Rheology Handbook - 3rd revised edition*, Vincentz Network.

Michel M., Ambroise J., (2013). Développement de composites à matrice minérale et à renfort textile. 31^{èmes} Rencontres de l'AUGC, E.N.S. Cachan, 29 au 31 Mai 2013.

Michel M., (2008). Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux, Thèse de doctorat - Insa de Lyon: 279 p.

Muller A., (2010). Conversion & résistance en compression des ciments d'aluminate de calcium, Thèse de doctorat - Université Laval: 221 p.

Murat M., (1977). Structure, cristallographie, et réactivité des sulfates de calcium. Compte rendu du Colloque International de la R.I.L.E.M. 25-27 Mai 1977. Saint-Remy-Les-Chevreuse, France: 61-67.

Nachbaur L., Mutina J.C., Nonat A., Choplin L., (2001). "Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting". *Cement and Concrete Research* **31**: 183-192.

Negro A., Montanaro L., Bachiarrini A., (1985). "On the reactivity of the cement clinkers components by means of laser granulometer". *Cement and Concrete Research* **15**: 315–319.

NF EN 1015-11 Méthodes d'essai des mortiers pour maçonnerie — Partie 11 : Détermination de la résistance en flexion et compression du mortier durci .

Nguyen T.D. (2012). Apport des aluminates de calcium vis-à-vis de la résistance à l'eau des sulfates de calcium hydratés, Thèse de doctorat - Insa de Lyon: 195 p.

Nicoleau L., Garrault S., Nonat A., Pourchet S., (2003). Etude par rhéométrie dynamique des interactions physico-chimiques entre les latex et les phases minérales constituant le ciment. 38ème colloque français du Groupe Français de Rhéologie.

Nishikaw T., (1992). "Decomposition of synthesized ettringite by carbonation". Cement and Concrete Research **22**: 6-14.

Odler I., (2003). Special Inorganic Cements, CRC Press.

Ogawa K., Roy D.M., (1982). " $C_4A_3\bar{S}$ hydration, ettringite formation, and its expansion mechanism, II. Microstructural observation of expansion". Cement and Concrete Research **12**: 101-109.

Ollivier J.P., Grandet J., Hakim F., (1984). "Réaction entre granulats calcaires et pâte de ciment alumineux". Bulletin de l'association internationale de géologie de l'ingénieur **30**.

Perkins R.B., Palmer C.D., (1999). "Solubility of ettringite $Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ at 5–75°C". Geochimica et Cosmochimica Acta **63**: 1969–1980.

Peysson S., (2005). Contribution à l'étude de la Stabilisation de Déchets par du Ciment Sulfoalumineux, Thèse de doctorat - Insa de Lyon: 261 p.

Phoummavong M.V., (2014). "Cours de matériaux de construction ".

Pöllmann H., Kaden R., Stöber S., (2014). Crystal structures and XRD data of new calcium aluminate cement hydrates. Calcium aluminates - Proceedings of the international conference 2014, Avignon - France.

Pöllmann H., Kuzel H.J., Wenda R., (1990). "Solid solution of ettringites part I : incorporation of OH^- and CO_3^{2-} in $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 32H_2O$." Cement and Concrete Research **20**: 941-947.

Prud'homme E., (2011). Rôles du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses, Thèse de doctorat - Université de Limoges: 265 p.

Rikard Ylmén U.J., (2013). "Carbonation of Portland Cement Studied by Diffuse Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy". International Journal of Concrete Structures and Materials **7**(2): 119-125.

Rodger S.A., Double D.D., (1984). "The chemistry of hydration of high alumina cement in the presence of accelerating and retarding admixtures". Cement and Concrete Research **14**: 73-82.

Scherer G.W., (2004). "Stress from crystallization of salt". *Cement and Concrete Research* **34**: 1613–1624.

Schleibinger "http://www.schleibinger.com/cmsimple/en/?Shrinkage:Shrinkage-Cone (consulté online - 14/07/2014)."

Schultz M. A., Struble L.J., (1993). "Use of Oscillatory Shear to Study Flow Behavior of Cement Paste". *Cement and Concrete Research* **23**(2): 273-283.

Scrivener K.L., Capmas A., (1998). Chapter 13: Calcium Aluminate Cements, in *LEA's Chemistry of Cement and Concrete - P.C. Hewlett, Elsevier Science & Technology Books - London*.

Scrivener K.L., (2008). 100 years of calcium aluminate cements. *Calcium Aluminate Cements - Proceedings of the Centenary Conference, Palais des Papes, Avignon, France*.

Stabler C., Breunig C., Goetz-Neunhoeffler F., Neubauer J., Fryda H., Kwasny-Echterhagen F., (2014). Impact of different calcium sulfate sources on the early hydration of two different grades of calcium aluminate cement. *Calcium aluminates - Proceedings of the international conference 2014, Avignon - France*.

Struble L.J., Lei W.G., (1995). "Rheological Changes Associated with Setting of Cement Paste". *Advanced Cement Based Materials* **22**(6): 224-230.

Struble L.J., Zhang H., Sun G.K., Lei W.G., (2000). "Oscillatory Shear Behavior of Portland Cement Paste during Early Hydration". *Journal of Concrete Science and Engineering* **2**(9): 141-149.

Subramaniam K.V., Wang X., (2010). "An investigation of microstructure evolution in cement paste through setting using ultrasonic and rheological measurements". *Cement and Concrete Research* **40**: 33-44.

Taylor H.F.W., (1997). *Cement chemistry*, Thomas Telford Publishing.

Tazawa E., (1999). *Autogeneous Shrinkage of concrete - Proceedings of international Workshop organized by JCI E & FN Spon*.

Tazawa E., Miyazawa S., Kasai T., (1995). "Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste". *Cement and Concrete Research* **25**(2): 288-292.

Touzo B., Andreani P.A., (2014). Mineral composition and hydration of a $C_{12}A_7$ rich binder. *Proceedings of the international conference 2014 - 18–21 May 2014, Avignon - France*.

Zhou O., Glasser P.F., (2001). "Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at $<120^{\circ}C$ ". *Cement and Concrete Research* **31**(9): 1333–1339.

ANNEXE

A.I. Variation dimensionnelle à très jeune âge des mortiers ettringitiques

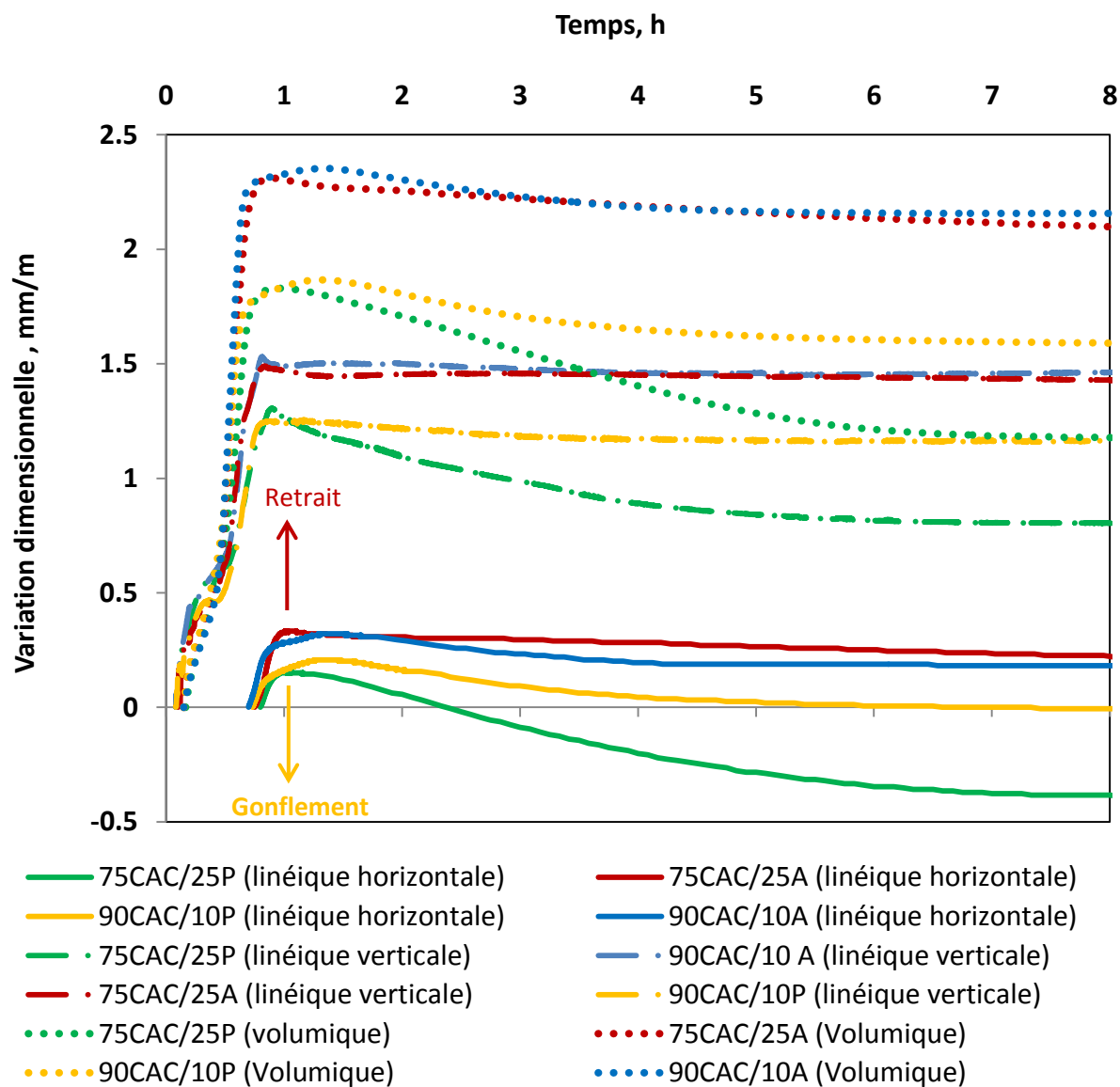


Figure A.I. Evolution des variations dimensionnelles endogènes des 4 compositions ettringitiques en fonction du temps.

A.II. Résultats DRX jusqu'à 330 jours

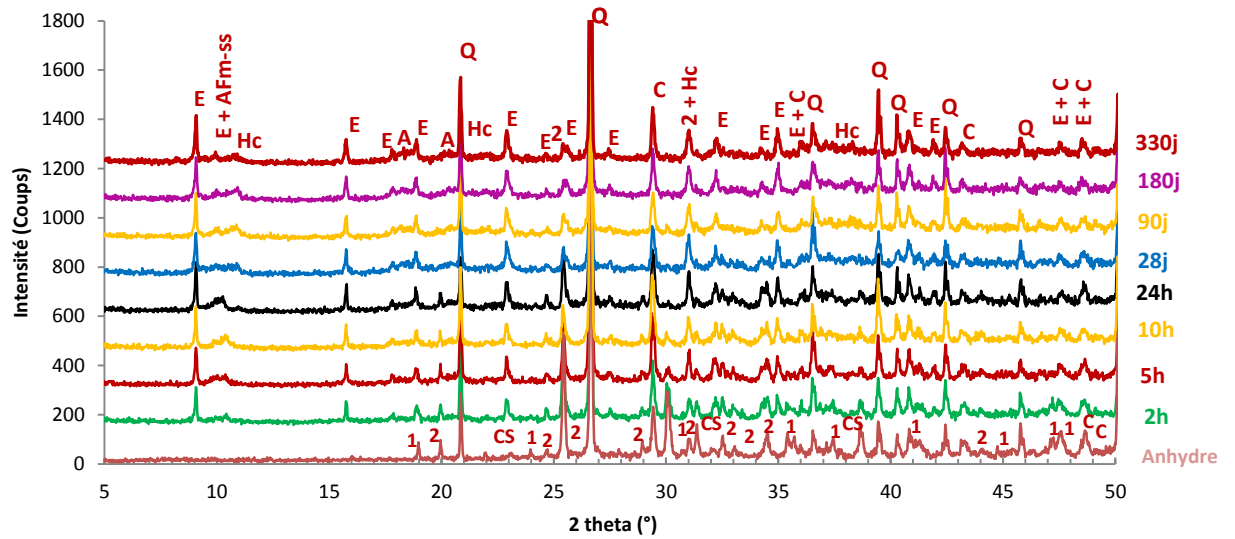


Figure A.2. Diffractogrammes de la composition 75CAC/25A jusqu'à 330j.

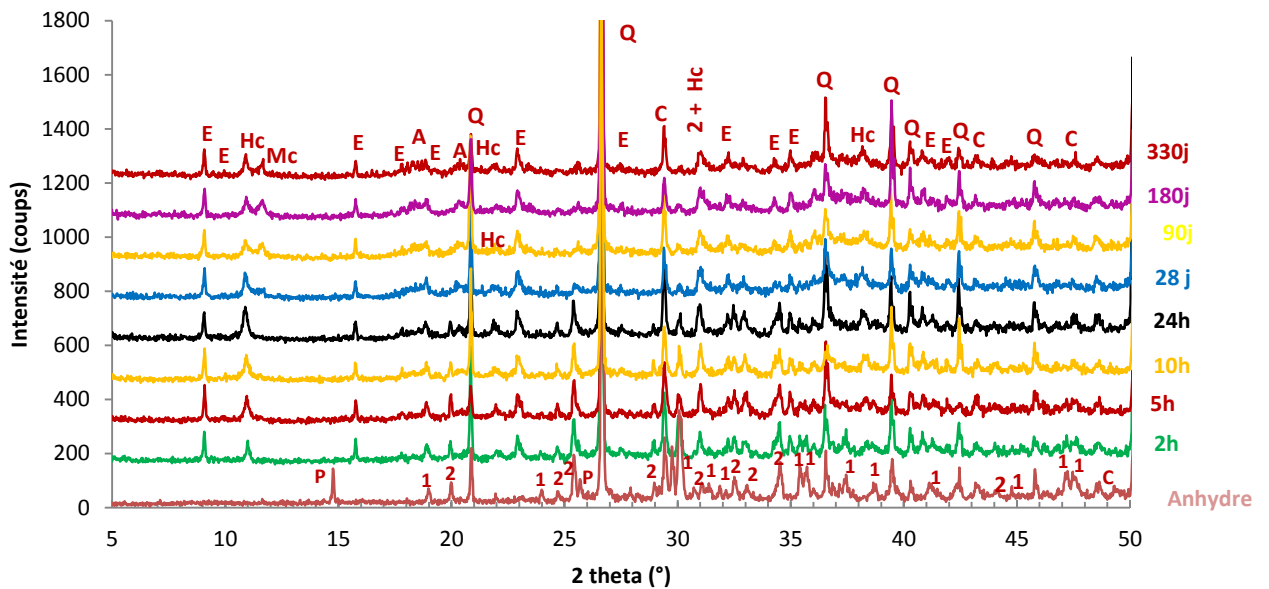


Figure A.3. Diffractogrammes de la composition 90CAC/10P jusqu'à 330j.

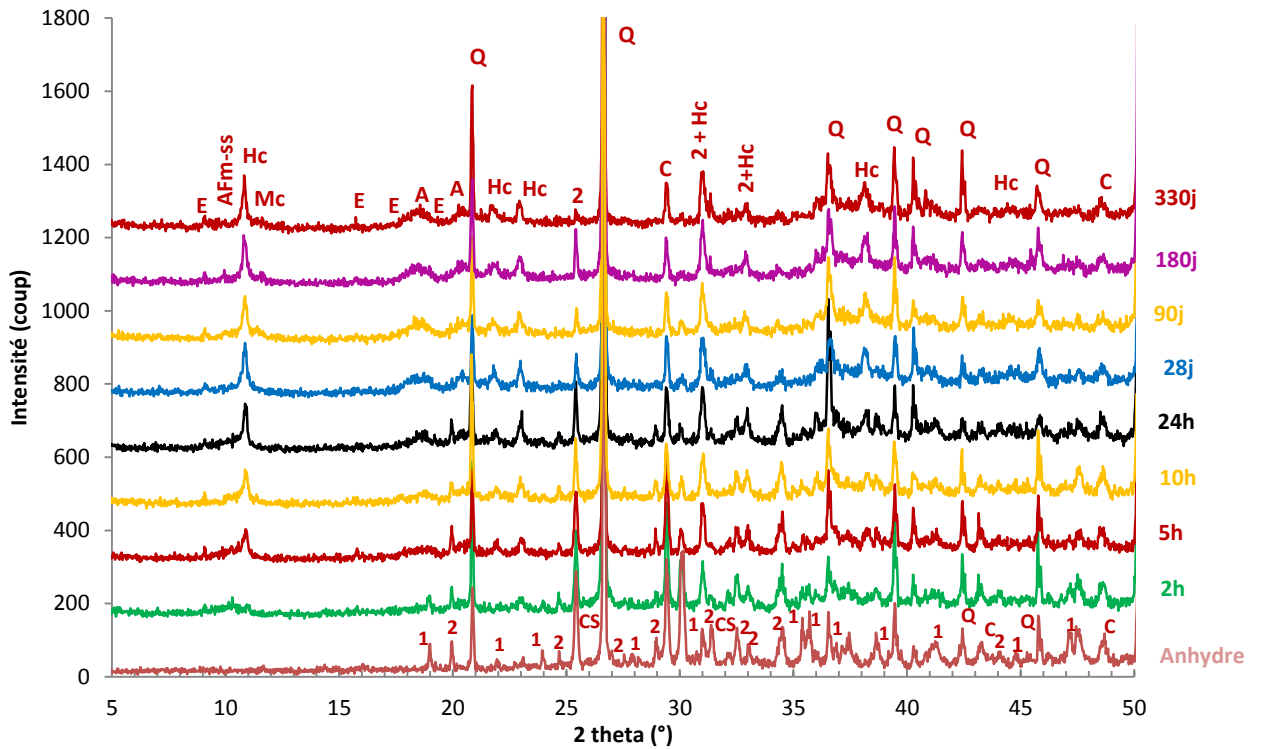


Figure A.4. Diffractogrammes de la composition 90CAC/10A jusqu'à 330j.

Les hydrates formés sont écrits en abrégé comme suit :

1 - CA ; 2 - CA₂ ; P- plâtre ; CS - anhydrite ; E- ettringite ; A - AH₃ ; H_c - hémicarboaluminate ; M_c -monocarboaluminate ; Q - quartz ; C - calcite ; AFm-ss : solution solide de l'AFm.

A.III. Porosité des mortiers ettringitiques

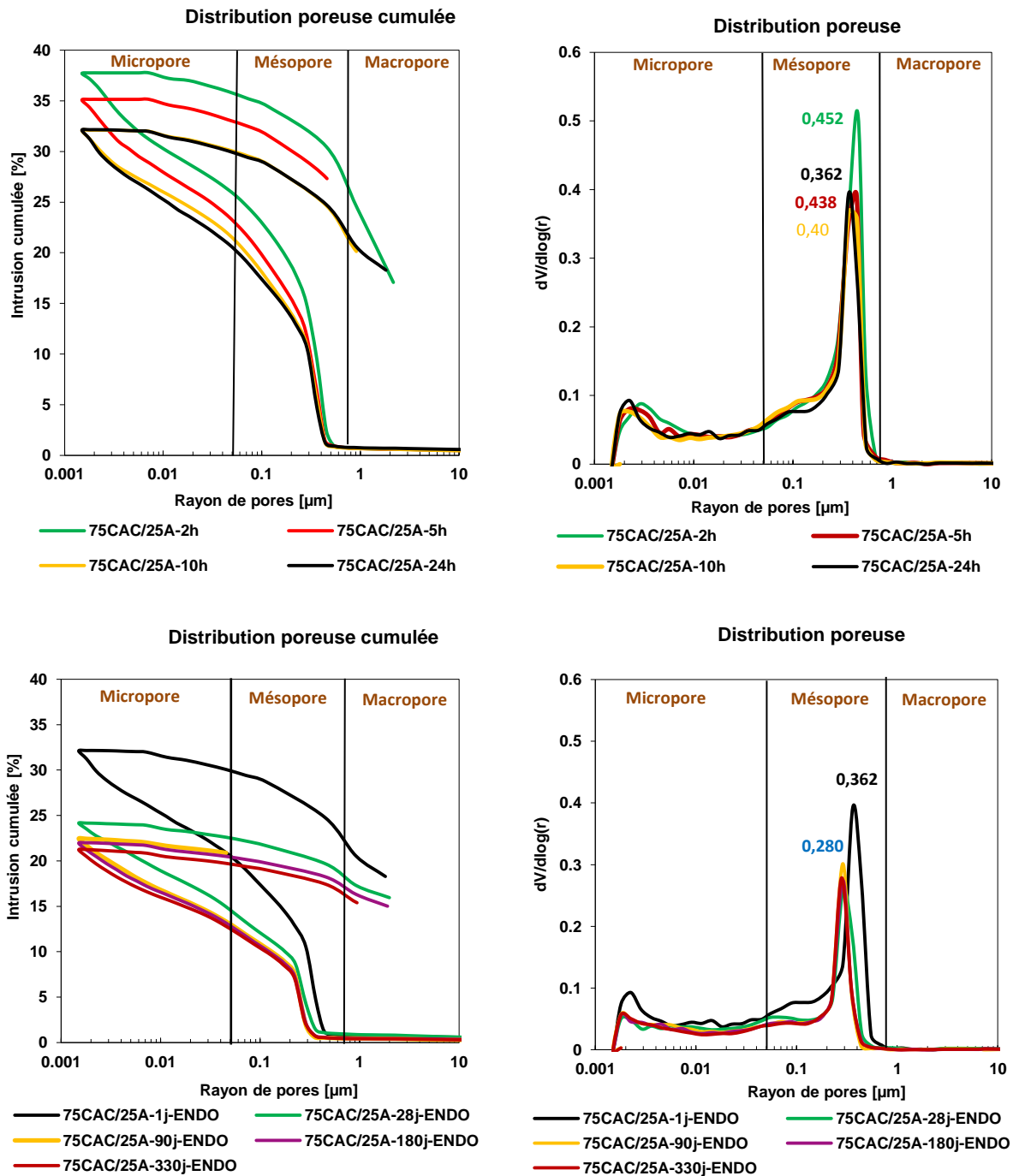


Figure A.5. Distribution des pores de la composition 75CAC/25A jusqu'à 330j

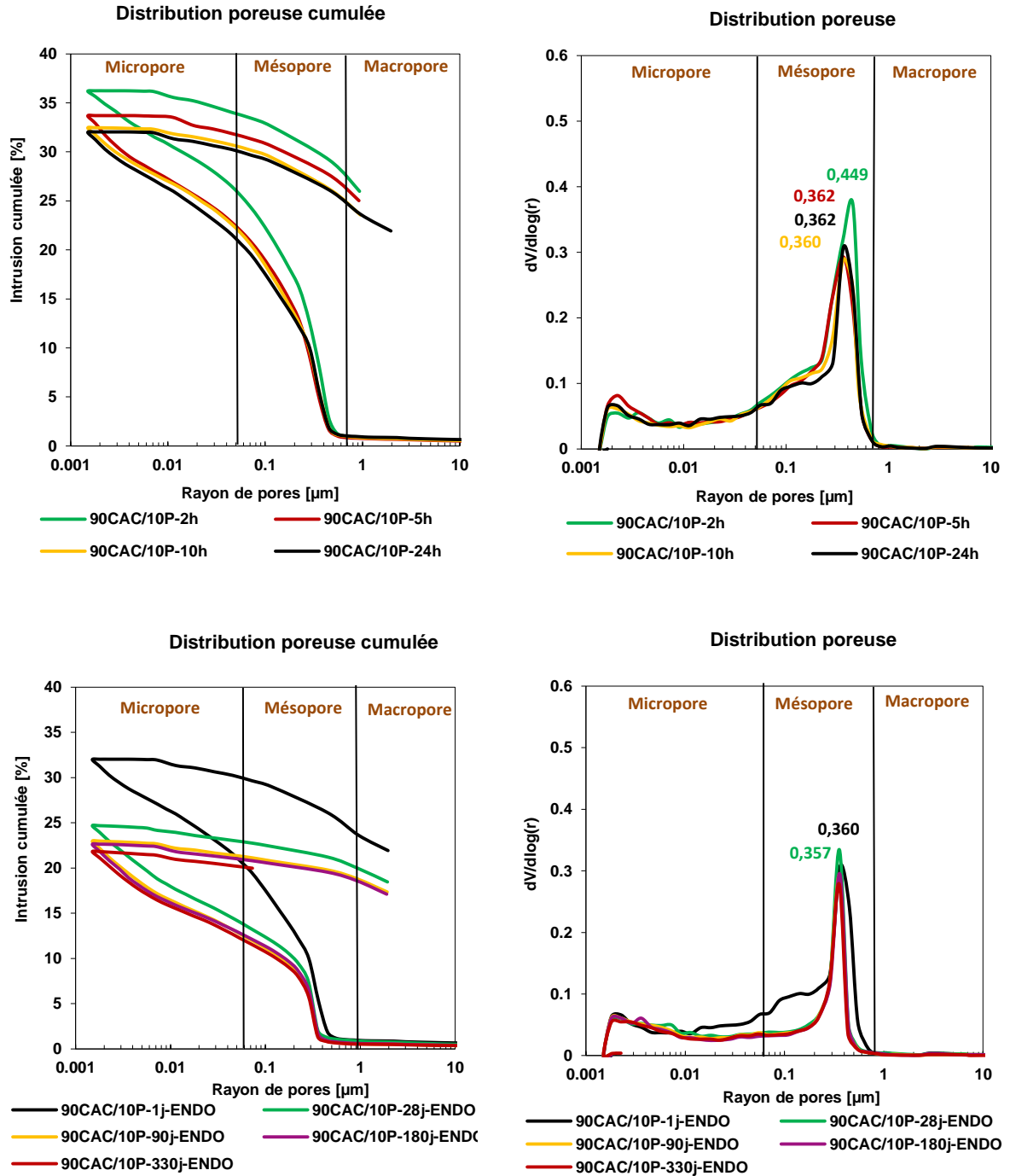


Figure A.6. Distribution des pores de la composition 90CAC/10P jusqu'à 330j

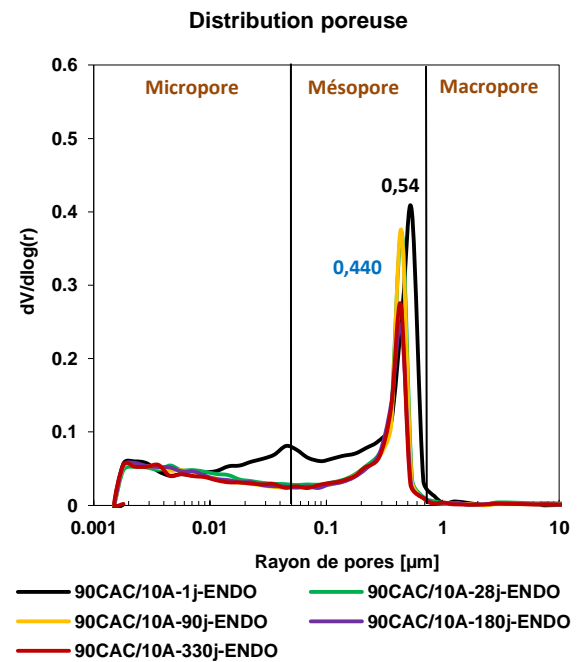
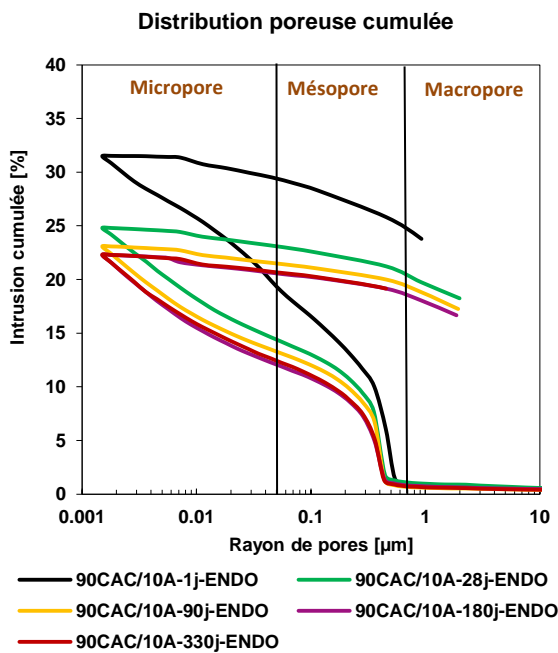
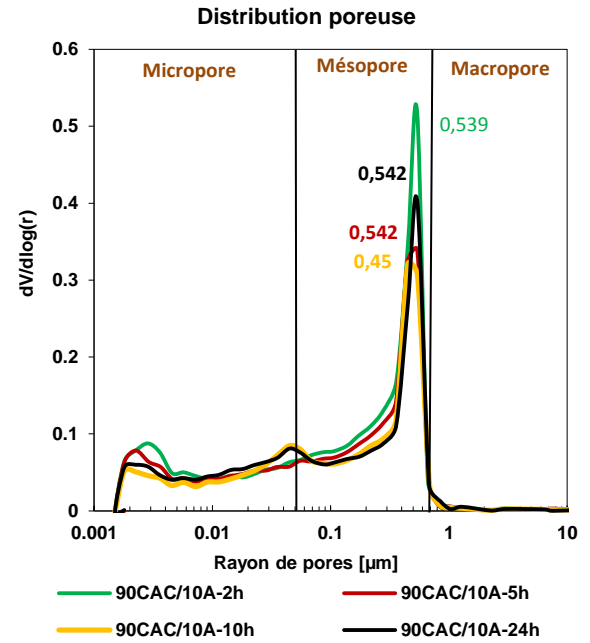
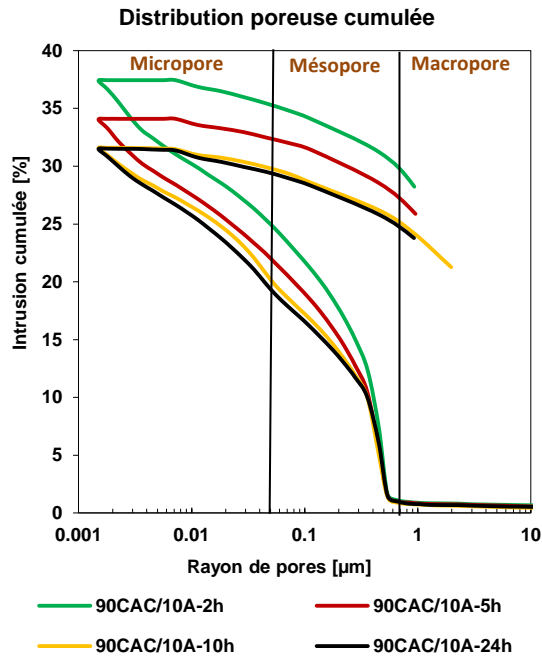


Figure A.7. Distribution des pores de la composition 90CAC/10A jusqu'à 330j

A.IV. Analyses thermogravimétriques

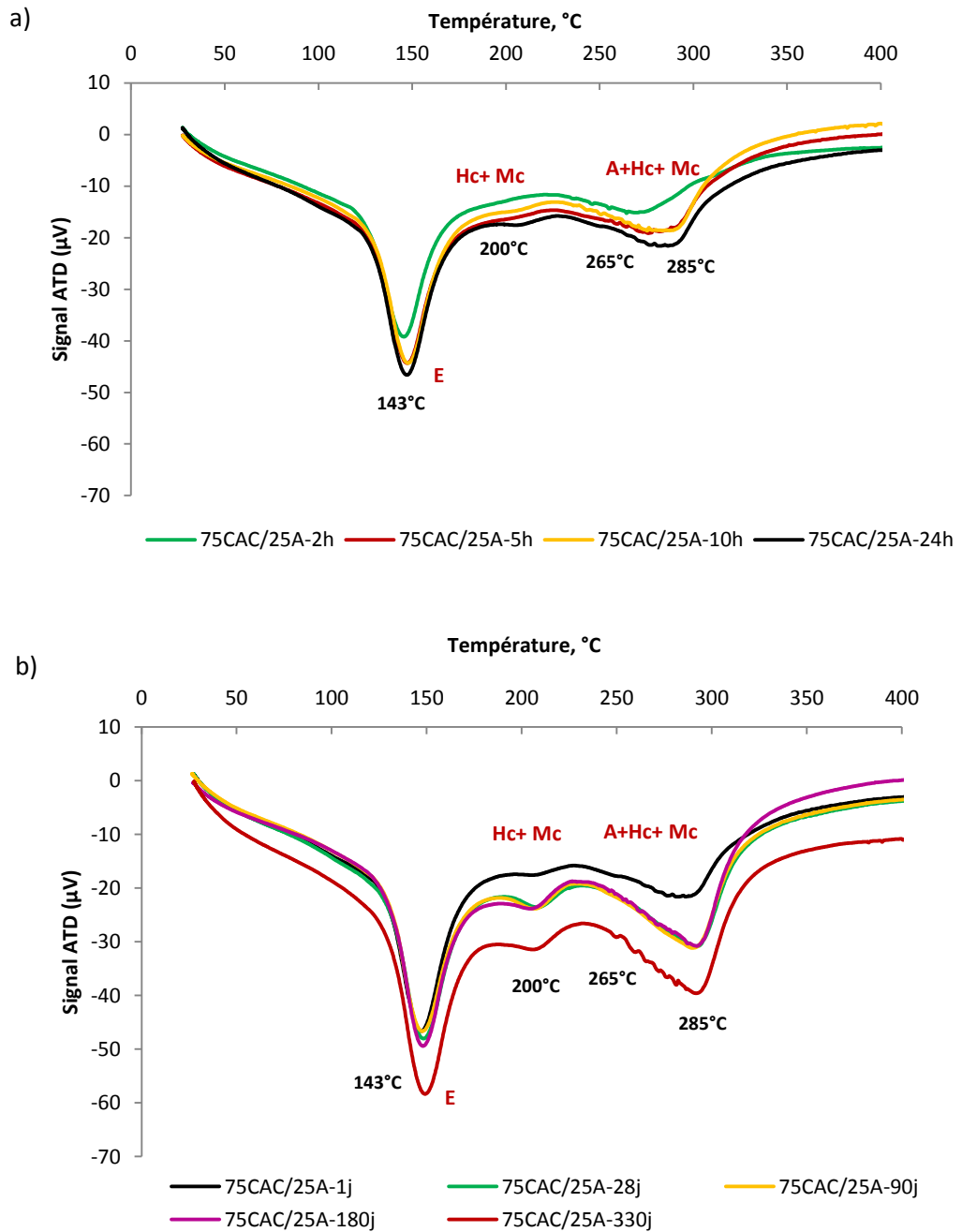


Figure A.8. Analyses thermogravimétriques de composition 75CAC/25A.

a) Analyses thermogravimétriques de 2h à 24h.

b) Analyses thermogravimétriques de 1j à 330j.

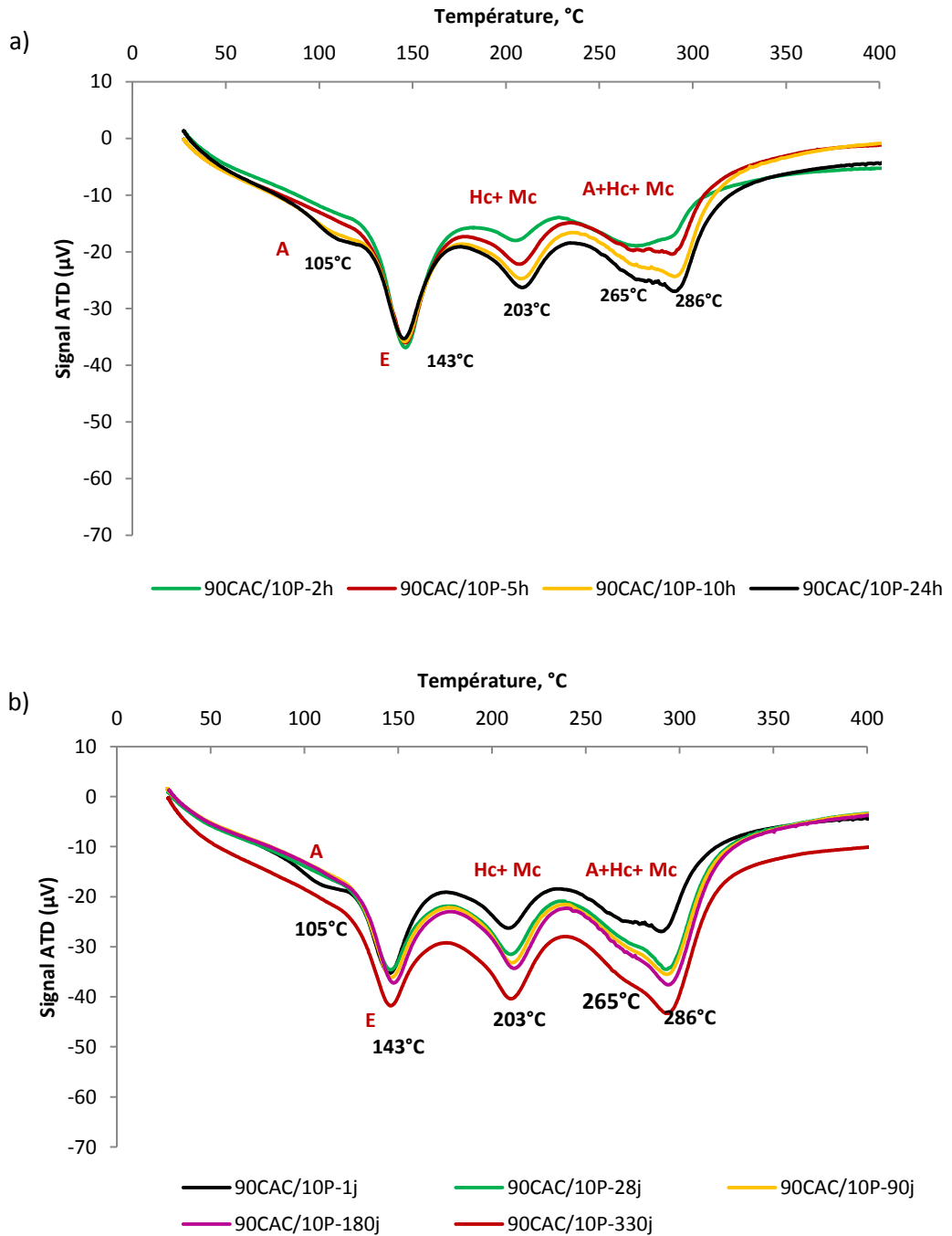


Figure A.9. Analyses thermogravimétriques de composition 90CAC/10P.

a) Analyses thermogravimétriques de 2h à 24h.

b) Analyses thermogravimétriques de 1j à 330j.

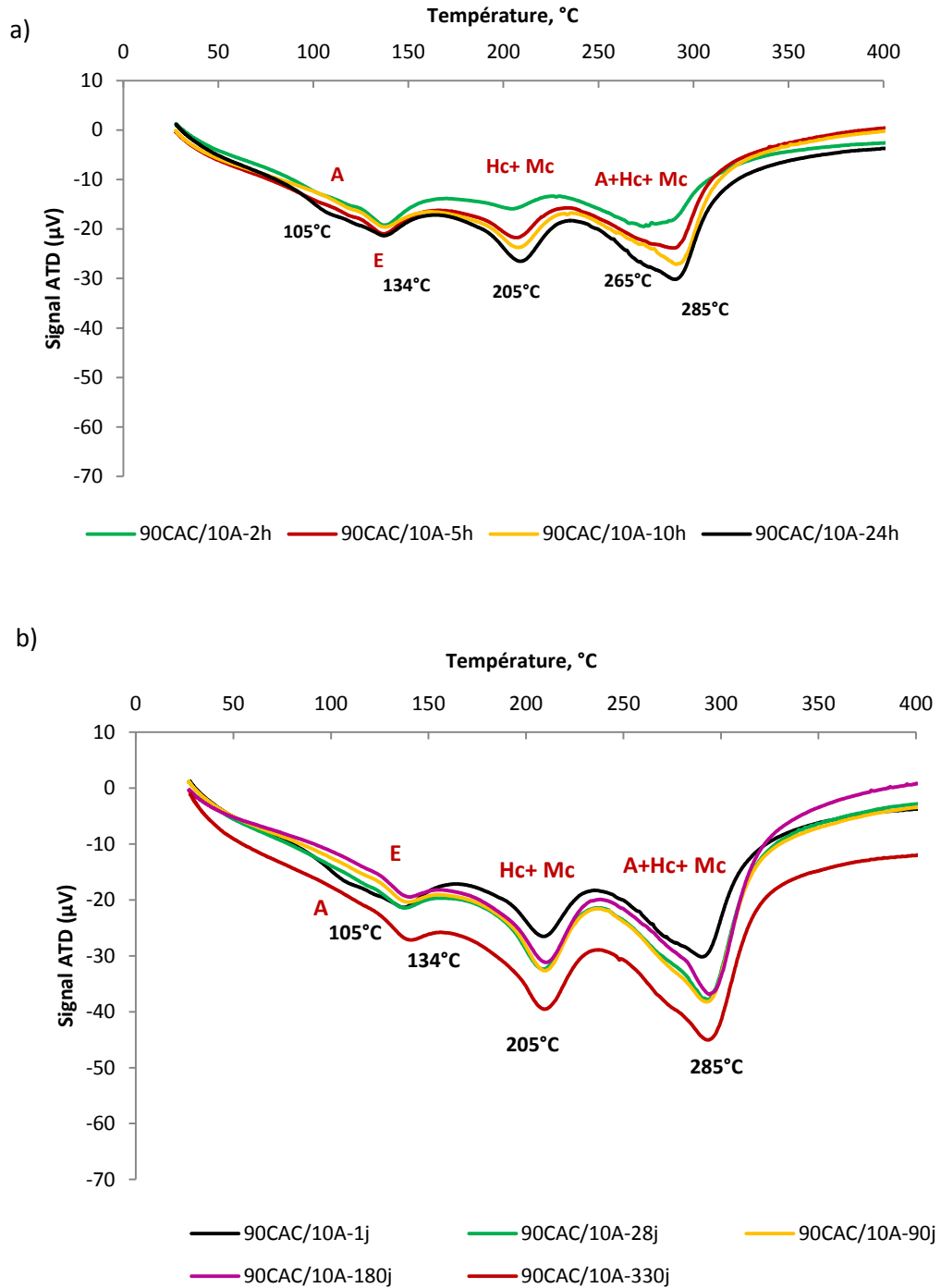


Figure A.10. Analyses thermogravimétriques de composition 90CAC/10A.

a) Analyses thermogravimétriques de 2h à 24h.

b) Analyses thermogravimétriques de 1j à 330j.